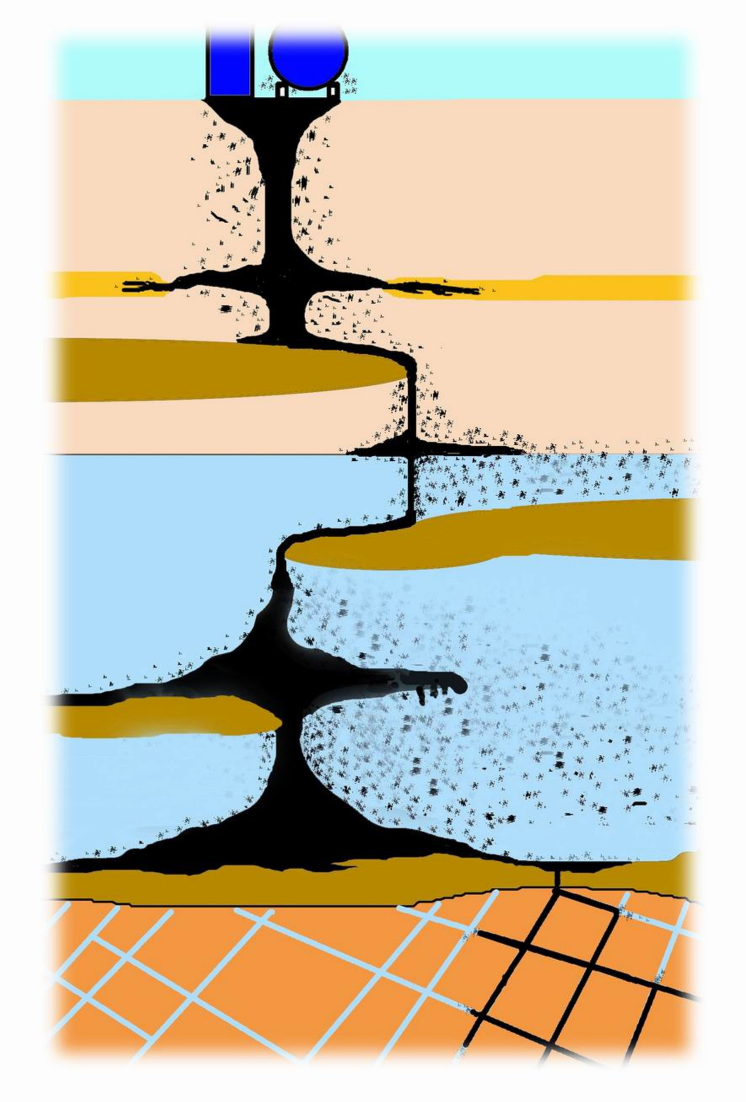
# Gerenciamento de contaminações por solventes clorados

**Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica / eletro-eletrônica.**



**Programa de Parceria Pública da Cooperação Técnica Brasil-Alemanha**


NICKOL & PARTNER GmbH • ALEMANHA
NICKOL DO BRASIL LTDA

BSH Continental Eletrodomésticos Ltda. • BRASIL

Sociedade de Cooperação Técnica • ALEMANHA
Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, GTZ

## ***Preâmbulo:***

***"Para a poluição da água subterrânea, a natureza reage com a pena de morte"***

*Max von Pettenkofer, Fundador da higiene scientífica (1818-1901)*

# Gerenciamento de contaminações por solventes clorados

## Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica / eletro-eletrônica.

250 páginas, 5 anexos

| | |
|---|---|
| **Coordenação de projeto:** | Peter Nickol, NICKOL & PARTNER GmbH |
| **Gerenciamento de projeto:** | Dr. Bernd Seelhorst, NICKOL DO BRASIL LTDA |
| **Autor:** | Peter Jaffé, NICKOL & PARTNER GmbH |
| **Equipe:** | Marcos Mondin, NICKOL DO BRASIL LTDA<br>Fernanda Amaral Dantas, NICKOL DO BRASIL LTDA<br>Felipe de Souza Cologna, NICKOL DO BRASIL LTDA |
| **Contrato de PPP entre a** | NICKOL & PARTNER GmbH • Umweltschutz • Geotechnik<br>Breslauer Straße 36-38 • 82194 Gröbenzell |
| **e a** | Deutsche Gesellschaft für<br>Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH<br>Dag-Hammerskjöld-Weg 1 • 565726 Eschborn<br>(Parceria Pública Privada – Public Private Partnership – PPP<br>da Cooperação Técnica Brasil-Alemanha) |
| **Edição:** | 1ª edição, 08/2008 |
| **Contato:** | Dr. Bernd Seelhorst,<br>NICKOL DO BRASIL<br>Rua Vaticano, 170, 06713-040 Cotia – SP<br>fon 11 4702 4004 - fax 11 4702 7600 |

# Índice

No capítulo15 (Referência bibliográfica e fontes), constam na tabela 15-1 as fontes utilizadas para a elaboração do manual (referências no texto, por exemplo: /2/).

**Anexos:**

**Anexo 1:** Modelo do “Protocolo de amostragem de solo”

**Anexo 2:** Modelo do “Protocolo de amostragem de vapores do solo”

**Anexo 3:** Modelo do “Protocolo de amostragem para o ensaio de extração de vapor do solo”

**Anexo 4:** Modelo do “Protocolo de amostragem da água subterrânea“

**Anexo 5:** Exemplo do “Cronograma para o Projeto de Remediação”

# 1 Comentários gerais sobre a questão ambiental dos solventes clorados

## *1.1 Motivo e objetivo*

Especialmente o tricloroetileno (marca registrada "TRI") e o percloroetileno (marca registrada "PER") tiveram – e em partes têm até hoje – grande importância técnica dentre os solventes hidrocarbonetos clorados voláteis [1] (doravante simplesmente denominados de solventes clorados). Estes vêem sendo usados desde aproximadamente 1920, no caso do tricloroetileno, e 1925, no caso do percloroetileno. Além das excelentes propriedades no uso (quase não são inflamáveis, possuem alto poder de solubilidade para muitas substâncias, além de uma rápida evaporação), os solventes clorados também possuem propriedades que exigem um manuseio muito cuidadoso no interesse da proteção ambiental e da segurança dos funcionários.

Como solventes clorados subentende-se, em geral, solventes orgânicos que contêm cloro. Como exemplos podem ser citados: tetracloroeteno (percloroetileno), tricloroeteno (TRI, tricloroetileno), 1,1,1-tricloroetano (metilclorofórmio)[2] ou diclorometano (cloreto de metileno). No mais, podem ser considerados solventes clorados outros compostos orgânicos que possuem outros átomos além do cloro, como os fluor-cloro-hidrocarbonetos fluoretados, ou hidrocarbonetos clorados que não são solventes, como o inseticida Lindan. O presente manual trata somente dos hidrocarbonetos clorados na forma de solventes orgânicos clorados voláteis.

Os solventes clorados têm sido aplicados principalmente como desengraxantes de superfícies metálicas. O PER vem sendo usado com maior freqüência, desde os anos 50, na lavagem a seco de produtos têxteis. Outras aplicações são cada vez mais raras. A produção mundial do TRI alcançou no início dos anos 80 um pico com aproximadamente 500.000t, mas desde então é decrescente. Isso se deve, por um lado, à introdução das normas de prevenção de poluição do ar e a melhoria da recuperação, e, por outro, à substituição por outros solventes. Os volumes de produção do PER eram, e ainda são, maiores (em 1983 era de aproximadamente 650.000t), mas seu consumo, no entanto, cresceu menos. A importância econômica dos 10 principais solventes clorados na época de produção máxima (1983), e suas aplicações estão descritas na tabela 1-1.

---

[1] alifáticos

[2] Esse tipo de solvente, em particular, não está mais sendo vendido para aplicações que apresentam emissão do solvente. A resolução nº229 de 20 de agosto de 1997 proibe o uso como "solvente" das substâncias controladas constantes dos anexos A e B do protocolo de Montreal a partir de janeiro de 1999. Entre elas estão relacionadas o tetracloreto de carbono e o 1,1,1 tricloretano.

*Tabela 1-1: Importância econômica dos 10 principais solventes clorados (durante o pico de produção no ano de 1983), assim como a sua aplicação, em ordem decrescente, conforme a quantidade de produção mundial (Fonte: /6/):*

| **Produção: t/ano** | | **Solvente Clorado** | **Uso principal** |
|---|---|---|---|
| **1.** | 20.000.000 | 1,2-dicloroetano (DCA) | Produção de PVC |
| **2.** | 12.000.000 | Cloreto de vinila (VC) | Produção de PVC |
| **3.** | 700.000 | Tetracloroetileno (PCE, tetracloroeteno = percloroetileno = "PER") | Igual ao "Tri" como desengraxante |
| **4.** | 600.000 | Tetraclorometano (tetracloreto de carbono) | Produção de refrigerantes (CFC 11/CFC 12) |
| **5.** | 600.000 | 1,1,1-tricloroetano, cloroeteno (TCA) | Lavagem a seco |
| **6.** | 600.000 | 2-Cloro-1,3-butadieno | Produção de cloropreno (produto inicial para borracha sintética) |
| **7.** | 500.000 | Cloreto de Metila ("Artico", Clorometano, Monoclorometano) | Produção de silicones, celulose metílica |
| **8.** | 500.000 | Diclorometano (DCM) | Em esmaltes, como desengraxante |
| **9.** | 400.000 | Tricloroetileno (tricloroeteno = "TRI") | Lavagem a seco, como desengordurante, esmaltes industriais |
| **10.** | 300.000 | Triclorometano (clorofórmio, TCM) | Produção de refrigerantes (CF 22) |

A importância econômica dos solventes clorados no Brasil é apresentada através do exemplo do dicloroetano (DCE), na tabela 1-2 .(Fonte /1/).

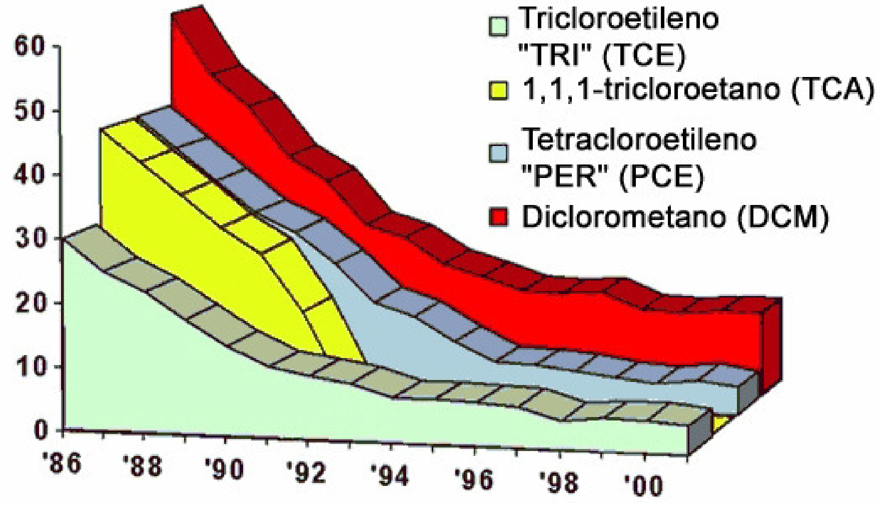
*Tabela 1-2: Importância econômica de solventes clorados: Estatística – Brasil Cloro e Dicloroetano (DCE); Fonte: /1/.*

| **Discriminação** | | | **2002** | **2003** | **2004** |
|---|---|---|---|---|---|
| Produção | Cloro | t | 639.300 | 770.000 | 756.000 |
| | Dicloroetano (DCE) | t | 444.000 | 475.000 | 496.000 |
| Importação | Cloro | t | 2.292 | 2.808 | 3.402 |
| | Dicloroetano (DCE) | t | 19. 200 | 22.500 | 10.500 |
| Exportação | Cloro | t | 38 | 9 | 26 |
| | Dicloroetano (DCE) | t | 129.700 | 213.100 | 169.600 |

De uma forma geral a importância econômica dos solventes clorados diminui (por exemplo na Alemanha, veja figura 1). Os seguintes aspectos deverão ser considerados:

- Mudança na legislação;
- Problemas ambientais reconhecidos pelo setor industrial – problemas na tolerância no trabalho (problemas de manuseio, segurança do trabalho/ toxicidade etc.);
- A aplicação das normas ISO 14000 torna-se cada vez mais importante
- Possibilidades de substituição

*Figura 1: Mercado de solventes de hidrocarbonetos clorados na Alemanha (2001), dados em 1000 t (Fonte: VCI, Alemanha, 11/2005, /2/)*




Os potenciais de risco dos diferentes solventes clorados são:

- suspeita de efeito cancerígeno
- alto risco de contaminação da água
- alta capacidade de difusão de vapor e líquido
- acúmulo em óleo e graxa
- potencial para a decomposição de ozônio estratosférico

As tentativas de substituir os solventes clorados por outras substâncias apresentaram diversas dificuldades (o 1,1,1-tricloretano, por exemplo, causa consideráveis danos climáticos, o diclorometano é problemático em relação à toxicidade e insalubridade, etc.).

No Brasil, especialmente no Estado de São Paulo, as contaminações com solventes clorados têm papel proeminente nas contaminações de solos e águas, devido à alta densidade industrial.

Os solventes clorados são usados até hoje no Brasil (veja tabela 1-2), especialmente nos tratamentos de superfície, como desengraxante de metal, em produtos de limpeza e solventes, decapantes e na produção de refrigerantes. Uma das áreas mais afetadas é a indústria elétrica. O manuseio e a estocagem incorreta dos solventes, as perdas involuntárias durante o processo, assim como a eliminação incorreta de esgotos e resíduos, provocam uma grande quantidade de contaminações com solventes clorados no solo e nas águas subterrâneas.

Devido às suas propriedades de propagação no solo, uma pequena quantidade da substância já pode contaminar grandes e profundas áreas. Isso pode provocar um problema ecológico considerável, que vai muito além da mera infiltração local no solo. Como a densidade dos solventes clorados é maior que a da água, estes são um risco potencial para os aqüíferos profundos, que desempenham um papel importante na proteção dos reservatórios públicos de água potável em grandes regiões do Brasil[3]. Considerando o crescente consumo de água, aliado à redução de sua qualidade, isso é muito preocupante.

[3] no Estado de São Paulo, por exemplo, o aqüífero Guarani com uma taxa de recarga natural de 160 $km^3$ por ano o aqüífero mais produtivo

Além disso, empresas brasileiras enfrentam cada vez mais o problema de contaminações com solventes clorados. Para cumprir as exigências das autoridades nos termos da legislação de proteção do solo e da água, e também nos termos das certificações ISO 14000, torna-se necessário analisar e remediar essas áreas contaminadas.

No entanto, faltam ainda diretrizes e instrumentos práticos para a constatação e a investigação de contaminações por solventes clorados, e, também, a aplicação de métodos e tecnologias para a remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas, tanto por parte das autoridades como das empresas.

A gestão sustentável da remediação, a existência de tecnologias adaptadas, assim como a aceitação e a consciência dos problemas e possíveis soluções para contaminações com solventes clorados, são fatores importantes para a proteção a longo prazo e a recuperação dos recursos naturais solo e águas subterrâneas nas zonas urbanas e industriais de São Paulo e do Brasil.

Por isso, o objetivo é capacitar, no âmbito de uma medida público-privada, empresas da indústria elétrica, autoridades ambientais e consultores de meio ambiente na região de São Paulo, para que possam avaliar melhor as conseqüências negativas de contaminações por solventes clorados, fornecendo-lhes estratégias de solução para a remediação. No âmbito do projeto foi elaborada a seguinte diretriz para o levantamento, a investigação, análise, avaliação e a remediação de contaminações do solo e águas subterrâneas por solventes clorados no setor da indústria eletro-eletrônica. Como complemento, foi realizado um programa de treinamento, cujo conteúdo abrange: conhecimentos técnicos sobre a contaminação por solventes clorados, sua geração, seus efeitos negativos, prevenção, métodos de investigação de contaminações, assim como tecnologias para a remediação).

O projeto é intermediado pela ELETROS[4] (Associação Nacional de Fabricantes de Produtos Eletroeletrônicos). O público alvo para os treinamentos acima mencionados são, em primeiro lugar, os responsáveis por questões ambientais das empresas filiadas, e, dentre estes, especialmente os responsáveis pela remediação dentro das empresas. A expectativa é que algumas dessas pessoas atuem como multiplicadores dentro das associações. O manual destina-se, portanto, às empresas filiadas às associações.

Além disso, o manual ainda deverá fornecer orientações e sugestões para as autoridades competentes e para os órgãos executivos, e pode ser usado por empresas de consultoria, concessionárias de água, seguros, corretores, construtores e empreiteiros, assim como escritórios de advocacia.

[4] ELETROS - Associação Nacional de Fabricantes de Produtos Eletroeletrônicos
Rua Alexandre Dumas, 1901 - 4º andar - Bloco B
04717- 004 São Paulo - SP – Tel : (011) 5181- 8821 – FAX : (011) 5181- 8821

## *1.2 Propriedades dos hidrocarbonetos clorados*

### 1.2.1 *Propriedades físicas e químicas*

#### *1.2.1.1 Estado, aspecto, odor, miscibilidade com água*

Os solventes clorados, em seu estado puro, são líquidos incolores como água. São mais pesados e pouco miscíveis com esta, formando misturas azeotrópicas[5] com um ponto de ebulição muito mais baixo. Os solventes clorados apresentam, às vezes, um odor característico, levemente adocicado.

#### *1.2.1.2 Inflamabilidade e explosão*

O índice para a inflamabilidade é o ponto de fulgor. Ele indica a temperatura mínima de um líquido inflamável, "no qual, nas condições de ensaio definidas, um líquido exala gás inflamável ou vapor inflamável em tanta quantidade, que, em caso de contato com uma fonte de ignição, forma-se imediatamente uma chama". O índice para a capacidade de explosão é a faixa de explosão. Trata-se da "faixa de concentração de uma substância inflamável no ar, na qual poderá ocorrer uma explosão". Essa faixa é limitada pelos limites de explosão inferior ou superior (LEI ou LES).

Uma série de solventes clorados não apresentam ponto de fulgor em condições de ensaio[6]. Se houver outras fontes de ignição, mais fortes do que as usadas na determinação do ponto de ignição, obtém-se os seguintes grupos de hidrocarbonetos clorados:

- Grupo 1: Solventes clorados com ponto de fulgor e faixa de explosão.
- Grupo 2: Solventes clorados sem ponto de fulgor, mas com faixa de explosão.
- Grupo 3: Solventes clorados sem ponto de fulgor e sem faixa de explosão.

Os valores informados na tabela 1-3 aplicam-se às substâncias puras. Deve-se observar que alguns produtos técnicos foram estabilizados mediante adição de solventes inflamáveis, influenciando os índices informados, e a energia de ignição necessária. Sob o aspecto da tecnologia de segurança, e, especialmente para a definição de medidas de proteção contra incêndio, não é suficiente usar o ponto de fulgor como único índice. Medidas de proteção contra riscos de incêndio e explosão constam no item 2.2.4.11.

[5] uma mistura azeotópica é uma mistura de substâncias que não podem ser separadas na destilação usual, uma vez que a sua composição no estado líquido e gasoso é igual. No diagrama de fases as curvas de ebulição e liquefação se tocam. No momento de ebulição misturas azeotrópicas se comportam como substâncias puras.

[6] DIN 51 75589

*Tabela 1-3: Inflamabilidade e capacidade de explosão de solventes clorados, fonte /3/.*

| Grupo | Solvente | Ponto de fulgor (℃) | LEI (%) | LES (%) |
|---|---|---|---|---|
| **1** | Cloroeteno | -43 | 3,6 | 14,8 |
| **1** | Clorometano | -46 (calculado) | 7,6 | 19 |
| **2** | Diclorometano | -* | 13 | 22 |
| **2** | 1,1,1-Tricloretano | - | 8 | 215,5 |
| **2** | Tricloroeteno | - | 7,9 | (100)** |
| **3** | Tetracloroeteno, Triclorometano, Tetraclormetano | - | - | - |

*) Em condições de ensaio conforme a DIN 51755*9 o diclorometano não possui ponto de fulgor. Utilizando fontes de ignição mais fortes foi constatado um ponto de fulgor de 5 ℃.

**) Saturação. Se houver percentuais de volume altos a explosão termina em a uma reação de decomposição.

#### *1.2.1.3 Poder de solubilidade*

Solventes clorados podem dissolver muitas substâncias orgânicas (explicações mais detalhadas constam no item 1.4.1), entre outros: óleos, graxas, resinas, esmaltes, betume, alcatrão, borracha e muitos materiais sintéticos /3/.

#### *1.2.1.4 Reatividade*

**Estabilizadores /3/**

Muitos solventes clorados são quimicamente instáveis. Assim, eles já começam a se decompor a temperatura ambiente, liberando principalmente cloreto de hidrogênio. A decomposição muitas vezes é acelerada sob a influência de metais e sais metálicos. Por esse motivo, diclorometano, tricloroeteno, tetracloreteno e 1,1,1-tricloretano são estabilizados com aditivos para a aplicação técnica.

Os seguintes grupos de substâncias são usados como estabilizadores: álcoois, aminos, epóxidos e éteres cíclicos. Para a estabilização, muitas vezes são usadas misturas de diferentes estabilizadores.

**Metais leves, materiais que contém metais leves (alumínio, magnésio e suas ligas) /3/**

Alguns solventes clorados reagem de forma indesejada com metais leves ou suas ligas, às vezes na forma de explosão. Por esse motivo, para a limpeza de peças destes metais, o diclorometano e o tricloroeteno só podem ser usados se estes solventes tiverem sido especialmente estabilizados.

Em caso de dúvidas sobre solventes clorados estabilizados atualmente, recomenda-se contatar o fabricante.

A estabilização pode-se reduzir no decorrer do tempo ou durante o uso (por exemplo, por reações, contaminação com impurezas, destilação, absorção e posterior desorção). Por isso recomenda-se que a estabilização seja controlada e, caso necessário, repetida posteriormente.

**Metais alcalinos e alcalino-terrosos, os seus óxidos e hidróxidos /3/**

Solventes clorados podem ter uma reação explosiva com metais alcalinos e alcalino-terrosos. Não podem, em hipótese alguma, entrar em contato com metais alcalinos. Óxidos ou hidróxidos aceleram a decomposição.

**Superfícies quentes, chamas, luz /3/**

Os solventes clorados tendem a se decompor sob influência térmica, ou seja, em superfícies quentes, chamas abertas (maçarico), ou a brasa de um cigarro. Nesses casos podem ser gerados produtos de decomposição perigosos e corrosivos, como cloreto de hidrogênio, monóxido de carbono, fosgênio e cloro.

Adicionalmente, a presença de umidade, ácidos, soluções alcalinas, luz (frações de raios UV) ou substâncias adicionadas na aplicação, podem causar a decomposição dos solventes clorados.

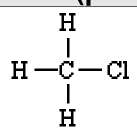
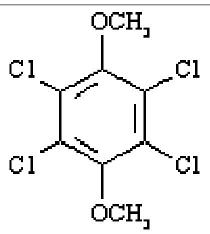
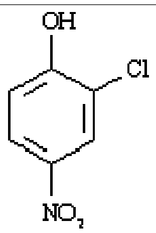
### 1.2.2 *Solventes clorados que ocorrem na natureza*

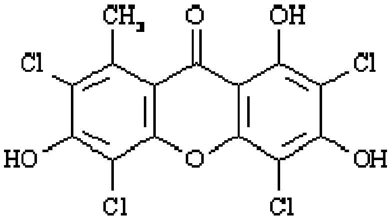
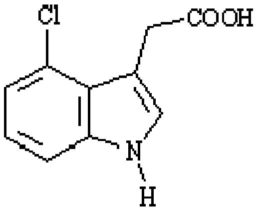
Para complementação, é necessário mencionar que também existem solventes clorados que não foram gerados em processos técnicos.

Os solventes clorados não são completamente "desconhecidos na natureza". Isso, todavia, só sabemos há alguns anos: como atualmente os solventes clorados estão no centro das atenções, procura-se compostos organoclorados como substâncias existentes em plantas e animais. Foram encontradas diversas substâncias (veja uma pequena seleção na tabela 1-4).

Compostos que contêm cloro podem ser encontrados especialmente em cogumelos, mas também em outras plantas, como o sphagnum. Assim, sabemos de estudos em solos pantanosos na Suécia, que lá existem altas concentrações de halogênios em compostos orgânicos (até 1 mg/g peso seco). As plantas obtém o cloro da água do mar, que contém cloreto, ou da chuva. Com este, elas sintetizam anticorpos contra os inimigos naturais, ou ainda substâncias mensageiras. Como sabemos hoje, a produção de monoclorometano pelo fitoplâncton marítimo e pelos cogumelos estão em primeiro lugar, com mais de um milhão de toneladas por ano.

*Tabela 1-4: Uma pequena seleção de compostos com cloro encontrados na natureza (fonte: /4/).*

| Fórmula (parcial) | Denominação |
|---|---|
|  | monoclorometano (cloreto de metila) |
|  | Substância encontrada nos cogumelos, inclusive nos champignons |
|  | 2-cloro-4-nitrofenol<br>Substância encontrada em champignons |

| Fórmula (parcial) | Denominação |
|---|---|
|  | Ácido tiofênico de líquens |
|  | Ácido 4-cloroindol-3-acético de ervilhas |

### *1.3 Seleção dos solventes clorados analisados no presente manual*

Da grande quantidade de hidrocarbonetos clorados halogênicos existentes no mercado, somente poucos compostos foram encontrados em águas subterrâneas. Estes pertenciam, em geral, ao grupo dos hidrocarbonetos clorados voláteis (HCCV = hidrocarbonetos clorados voláteis), doravante denominados "HCC". Nesse contexto, encontramos na literatura basicamente os representantes destes grupos, mencionados na tabela 1-5, ou produtos de degradação das diversas substâncias individuais. Muitas vezes existem diversas denominações distintas para uma determinada substância. Para facilitar a compreensão, listamos na tabela 1-5 os nomes popularmente usados dos principais hidrocarbonetos clorados, seus sinônimos e as suas fórmulas.

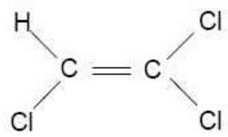
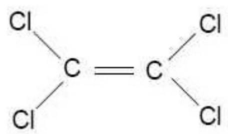
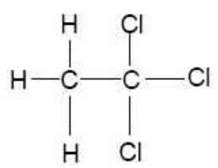
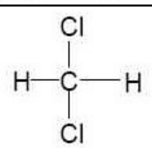
*Tabela 1-5:Representantes dos hidrocarbonetos clorados com o nome geralmente usado, os sinônimos usuais e as fórmulas.*

| Representante / produto de degradação (e sinônimos) | Substância em português (e sinônimos) | Substância em inglês | Abreviação | Fórmula |
|---|---|---|---|---|
| 1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform); (Produkt "Clorothene VG", Dow Chemicals) | 1,1,1-tricloroetano, cloroeteno, metil clorofórmio | 1,1,1-Trichloroethane | TCA | $CH_3CCl_3$ |
| 1,1-Dichlorethan | 1,1-dicloroetano | 1,1-Dichloroethane | 1,1-DCA | $C_2H_4Cl_2$ |
| 1,2-Dichlorethan | 1,2-dicloroetano | 1,2-Dichloroethane | 1,2-DCA | $C_2H_4Cl_2$ |
| 1,1-Dichlorethen (= Vinylidenchlorid = Dichlorethen) | 1,1-dicloroetileno (cloreto de vinilideno = VDC, cloreto de vinilideno inibido, dicloroetileno assimétrico) | 1,1-Dichloroethene | 1,1-DCE | $C_2H_3Cl$ |
| cis-1,2-Dichlorethen | cis-1,2-dicloroetileno (= 1,2-dicloreto acetileno = diofórmio = dicloroeteno) | cis-1,2-Dichloroethene | cis-DCE | $C_2H_3Cl$ |
| trans-1,2-Dichlorethen | trans-1,2-dicloroetileno | Trans-1,2-Dichloroethene | trans-DCE | $C_2H_3Cl$ |
| Dichlormethan (=Methylendichlorid = Methylenchlorid) | Diclorometano (cloreto de metileno) | Methylene chloride | DCM | $CH_2Cl_2$ |
| Tetrachlormethan (= Tetrachlorkohlenstoff = Kohlenstofftetrachlorid ="TETRA") | tetraclorometano (tetracloreto de carbono) | Carbon tetrachloride | PCM | $CCl_4$ |

| **Representante / produto de degradação (e sinônimos)** | **Substância em português (e sinônimos)** | **Substância em inglês** | **Abreviação** | **Fórmula** |
|---|---|---|---|---|
| Tetrachlorethen (=Tetrachlorethylen = Perchlorethen = Perchlorethylen =PER) | tetracloroetileno (tetracloroeteno = percloroetileno = PERK) | Tetrachloroethene | PCE | $C_2Cl_4$ |
| Trichlorethen (= Trichlorethylen = “TRI“) | tricloroetileno (= tricloroeteno = Triclene[MR]) | Trichloroethene | TCE | $C_2HCl_3$ |
| Trichlormethan (= Chloroform) | triclorometano (clorofórmio) | Chloroform | TCM | $CHCl_3$ |
| Vinylchlorid (= Chlorethen = Monochlorethen) | cloreto de vinila (= cloroeteno, cloroetileno = monômero vinil C) | Vinyl chloride | VC | $C_2H_3Cl$ |

Na elaboração do manual foi necessário, devido ao grande volume de material, limitar-se basicamente a quatro substâncias individuais deste grupo (veja tabela 1-6), ou seja, aos usados como desengraxantes na indústria metalúrgica. Estas deverão ser consideradas como substâncias modelo para o grande grupo de hidrocarbonetos clorados. Adicionalmente estão disponíveis no presente manual informações sobre outros solventes clorados da tabela 4-1 (veja item 4.1, página 79: índices físicos e químicos dos solventes clorados) para fins de comparação e complementação.

*Tabela 1-6: Solventes clorados selecionados como exemplo para o presente manual (solventes clorados utilizados na indústria metalúrgica como desengraxantes).*

| **Representante do grupo de solventes clorados** | **Fórmula** |
|---|---|
| • Tricloroeteno (= tricloroetileno = “TRI“), abreviação: “TCE“, *port.: tricloroetileno (= tricloroeteno), engl.: trichloroethene* |  tricloroetileno |
| • Tetracloroeteno (= tetracloretileno = percloroeteno = percloroetileno = “PER“), abreviação: “PCE“, *port.: tetracloroetileno (tetracloroeteno = percloroetileno), engl.: tetrachloroethene* |  tetracloroetileno |
| • 1,1,1-Tricloroetano (= TCA), abreviação: “TCA“, *port.: 1,1,1-tricloroetano, cloroeteno, metil clorofórmio, engl.: 1,1,1-trichloroethane* |  1,1,1-tricloroetano |
| • Diclorometano (cloreto de metileno), abreviação: “DCM“, *port.: diclorometano (= cloreto de metano = cloreto de metileno), engl.: methylene chloride* |  cloreto de metileno |

## *1.4 Produção, uso / áreas de aplicação, tecnologias de utilização*

Solventes clorados foram e ainda são usados em muitas empresas para as mais diversas finalidades e processos produtivos, especialmente como produtos de limpeza e solventes (veja tabela 1-7 sobre a importância econômica no ano de 1983). Os principais consumidores em potencial de solventes clorados foram e são (considerando as áreas de aplicação dos principais solventes clorados):

- Tratamento de superfícies, metal
- Indústria metalúrgica, mecânica
- Retificadoras, tronearias metálicas
- Fundições
- Indústrias químicas
- Laboratórios farmacêuticos
- Lavagem a seco
- Indústria têxtil
- Indústria de plásticos
- Indústria de papel e celulose
- Indústrias de processamento de carcaças, fabricantes de ração

Em menor escala:

- Montadoras e oficinas de automóveis
- Fabricantes de esmaltes e tintas
- Oficinas tipográficas
- Fabricantes de refrigerantes
- Empresas de reciclagem
- Refinarias
- Fabricantes de aromatizantes, extratos e café descafeinado

ou ainda: consumo particular (solventes, decapantes, produtos para limpeza de pincéis, removedor de manchas).

Solventes clorados eram utilizados para:

- Para o tratamento de superfícies: desengraxante de metal
    - desengraxante por imersão
    - desengraxante por vapor
    - desengraxante por pulverização
    - combinação de desengraxante por imersão, pulverização e vapor
- Para a limpeza de tecidos, máquinas, matéria prima
- Como solvente misto para compostos orgânicos
- Como limpador a frio / produto de decapagem
- Para a extração de substâncias, via de regra, orgânicas
- Para a produção de refrigerantes

Os solventes clorados mais usados são as substâncias 1,2-dicloroetano (DCA), cloreto de vinila (VC), tetracloroetileno (PCE), 1,1,1-tricloroetano (TCA), tetracloroeteno (PER), tricloroeteno (TRI), e diclorometano (DCM). Como desengraxante na indústria metalúrgica eram usados PCE (“Per”), DCM e TCE (“Tri“).

*Tabela 1-7: Importância econômica dos 10 principais solventes clorados (em épocas da produção máxima, no ano de 1983) e o seu uso – classificado conforme a produção mundial (Fonte: /6/).*

| **Produção: t/ano** | | **Solvente Clorado** | **Uso principal** |
|---|---|---|---|
| **1.** | 20.000.000 | 1,2-dicloroetano (DCA) | Produção de PVC |
| **2.** | 12.000.000 | Cloreto de vinila (VC) | Produção de PVC |
| **3.** | **700.000** | **Tetracloroetileno (PCE, tetracloroeteno = percloroetileno = “Per”)** | Lavagem a seco, **desengraxante**, esmaltes industriais |
| **4.** | 600.000 | Tetraclorometano (tetracloreto de carbono) | Produção de refrigerantes (CFC 11/CFC 12) |
| **5.** | **600.000** | **1,1,1-tricloroetano, cloroeteno (TCA)** | **Lavagem a seco** |
| **6.** | 600.000 | 2-Cloro-1,3-butadieno | Produção de cloropreno (produto inicial para borracha sintética) |
| **7.** | 500.000 | Cloreto de Metila (“Artico”, Clorometano, Monoclorometano) | Produção de silicones, celulose metílica |
| **8.** | **500.000** | **Diclorometano (DCM)** | Em esmaltes, **desengraxante** |
| **9.** | **400.000** | **Tricloroetileno (TCE) (tricloroeteno = “Tri”)** | Lavagem a seco, **desengraxante**, esmaltes industriais |
| **10.** | 300.000 | Triclorometano (clorofórmio, TCM) | Produção de refrigerantes (CF 22) |

As explicações e os dados constantes nos itens 1.4.1 a 1.4.9 foram citados em partes da fonte /3/, e complementados com outras informações.

### 1.4.1 *Uso como solvente*

Os solventes clorados possuem um alto poder de dissolução. Por isso, são solventes aplicáveis em diversas áreas. Aplicações importantes para solventes clorados são em instalações de tratamento de superfície (limpeza de metal, como desengraxante, limpeza de películas), instalações de limpeza a seco e impermeabilização de tecidos, assim como instalações de extração, na indústria farmacêutica e em refinarias (por exemplo, a desparafinização). Outras aplicações são o uso em decapantes, em colas e no processamento de plásticos, e, em escala menor, em aerosóis ou sistemas de esmaltagem industriais. O tetraclorometano é usado como solvente na fabricação de borracha clorada (processo fechado) e no momento não há produto para substituí-lo.

### 1.4.2 *Uso na limpeza de metal*

Para a limpeza de metal em fábricas na Alemanha são permitidos somente o diclorometano, o tricloroeteno e tetracloroeteno. Há altas exigências quanto à estanqueidade das instalações e quanto ao manuseio, de forma que os operadores não têm contato com o produto de limpeza na operação normal. Para trabalhos de manutenção e revisão, o empresário deverá dar orientações específicas de quando e por quem estes trabalhos deverão ser realizados, e quais medidas de proteção deverão ser tomadas.

Assim, os solventes clorados ou suas misturas com solventes inflamáveis não podem ser usados em mesas ou equipamentos de limpeza. Para peças que com base em sua forma, suas dimensões, ou seu peso, não possam ser colocadas em instalações de limpeza e que precisem ser limpas com solventes clorados, aplicam-se, na Alemanha, autorizações especiais, conforme a norma BImSchV28.

### 1.4.3 *Utilização em tintas e esmaltes*

Como componentes de solventes de tintas e esmaltes os solventes clorados não são mais utilizados, especialmente devido às disposições ambientais mais rígidas. O seu uso ocorre raramente, em casos excepcionais.

### 1.4.4 *Utilização em colas*

Nas colas, o uso dos solventes clorados está basicamente limitado a:

- Tricloroeteno, como solvente em colas de vulcanização para aplicações industriais (para o conserto de esteiras de transporte de borracha).
- Diclorometano, em colas especiais (para áreas com risco de explosão na mineração, construção de silos, tecnologia militar, espumas).

### 1.4.5 *Utilização no processamento de plásticos*

No processamento de plásticos é usado o diclorometano como solvente em agentes de separação e na lavagem e limpeza de tubulações de processo e bocais, especialmente na fabricação de poliuretano e no processamento de resinas de poliéster insaturadas.

### 1.4.6 *Utilização em aerosóis técnicos*

O uso de solventes clorados como parte integrante de preparados em aerosóis (sprays) está diminuindo bastante. Somente o diclorometano continua sendo utilizado devido às suas excelentes propriedades de dissolução e, ao mesmo tempo, boa pulverização, em sprays lubrificantes.

### 1.4.7 *Utilização na decapagem*

Decapantes que contém diclorometano são utilizados até hoje em larga escala. O teor do solvente no produto muitas vezes chega a 80 %. Informações sobre possibilidades de substituição estão resumidas também na TRGS 612 "Substitutos, processos de substituição e limitações de uso para decapantes com diclorometano".

### 1.4.8 *Utilização na extração*

Para a extração de graxas, óleos e resinas de carcaças de animais ou partes de plantas, segundo a norma BImSchV28, só podem ser utilizados tetracloroeteno ou diclorometano.

O uso de diclorometano possui grande importância técnica para a extração de agentes naturais sensíveis, como exemplo, na fabricação de extratos de raízes para determinadas matérias primas farmacológicas, assim como na limpeza extrativa de ceras de lignita.

### 1.4.9 *Utilização em laboratórios*

Os solventes clorados são usados em laboratórios químicos, onde podem ser usados triclorometano, tetraclorometano e 1,1,1-tricloroetano para fins de pesquisa, desenvolvimento e análise.

## *1.5 Causas para a contaminação de solo e águas subterrâneas*

No passado, ocorriam fortes contaminações do solo e de águas subterrâneas devido a falta de conhecimentos sobre possíveis efeitos de um manuseio incorreto. Nos anos 70 acreditava-se que, no caso de vazamentos de recipientes e tubulações, os solventes clorados evaporariam e não entrariam no solo. Os possíveis efeitos dos solventes clorados para a água subterrânea só foram reconhecidos cinco décadas após o início de sua produção.

A análise e avaliação de danos deixou claro que a maioria destes ocorre devido ao manuseio incorreto e à medidas de segurança inadequadas.

As causas dos danos conhecidos podem ser atribuídas às seguintes categorias:

- Enchimento excessivo de recipientes de estocagem
- Processos incorretos de manuseio, perdas e vazamento durante o enchimento
- Manuseio dos solventes no decorrer da produção
- Armazenamento não seguro (vazamentos dos barris devido a danificações)
- Vazamentos em canais de esgoto
- Acidentes no transporte

Veja ainda o item 4.4 abaixo “Como os solventes clorados chegam ao meio ambiente”.

### *1.6 Atitudes corretas quando ocorrerem vazamentos de solventes clorados*

As explicações e dados contidos nesse ponto, assim como as explicações no item 1.6, foram citadas das fontes /3/ e /7/.

Uma ação rápida e direcionada contribui para a redução das despesas e para a limitação dos danos e dos custos para eventuais medidas de remediação necessárias. Essas medidas são decididas caso a caso por profissionais especializados, pelas autoridades ambientais e pela vigilância sanitária.

As autoridades ambientais e a vigilância sanitária deverão decidir a necessidade e a urgência dos passos necessários, por exemplo:

- Medidas imediatas
- Medidas investigativas
- Medidas de proteção
- Medidas de remediação
- Monitoramento.

A responsibilidade pela realização das medidas necessárias após a contaminação do solo e água subterrânea é, em primeiro lugar, do culpado pelo dano. Este também deverá arcar com as despesas decorrentes destas. Dependendo da circunstância, o proprietário do terreno contaminado (caso este não seja o responsável pela atividade poluidora), que coloca em risco as águas subterrâneas, também deverá iniciar os passos necessários para a remediação.

Mais importante do que tomar as medidas corretas no caso de contaminações, são as medidas para evitar contaminações. O responsável pelo manuseio de substâncias que coloca em risco águas subterrâneas deverá se informar amplamente sobre os riscos inerentes, e as medidas de proteção a serem observadas.

No âmbito do tratamento de uma contaminação de águas subterrâneas, desde a primeira constatação até a sua remediação completa, deve-se realizar em cada caso uma grande quantidade de medidas. As medidas necessárias no tratamento de acidentes podem ser distinguidas entre:

- Medidas imediatas
- Medidas subseqüentes, que correspondem a:
  – medidas de levantamento
  – medidas de proteção
  – medidas de remediação
  – medidas posteriores / monitamento

Essa classificação não é obrigatória, mas é considerda adequada devido aos diferentes objetivos das medidas. As diferentes categorias nem sempre podem ser separadas exatamente, e os limites entre estas às vezes não são claros.

Os objetivos das **medidas imediatas,** que deverão ser realizadas imediatamente após a constatação do dano, são:

- Eliminar a fonte de contaminação, evitando (maior) infiltração no solo.
- Garantir a alimentação pública de água, se esta estiver em risco.
- Identificar os poluentes e/ou a fonte de contaminação através de testes comprobatórios.

Como **medida subseqüente,** é realizada outra investigação para o levantamento da propagação de poluentes no solo e, se possível, para estabelecer a origem da contaminação.

Como **medidas de proteção** consideramos medidas que:

- Impedem uma maior contaminação das águas subterrâneas, limitando a fonte de poluentes.
- Evitam ou reduzem a poluição de reservatórios de água, influenciando controladamente o transporte de poluentes no solo.

Como **medidas de remediação**, subentende-se medidas para a:

- Remediação da fonte de poluentes que causou a contaminação de águas subterrâneas
- Descontaminação do solo (zona insaturada e saturada).

Uma vez que cada contaminação de águas subterrâneas caracteriza-se pelas suas circunstâncias, as medidas a serem realizadas para o tratamento desta estão sujeitas a essas circunstâncias. Os principais fatores de influência que caracterizam uma contaminação de águas subterrâneas são:

- Tipo e quantidade do poluente.
- Expansão espacial da contaminação do solo.
- Localização (área industrial, área verdes ou pastos).
- Situações hidrogeológicas.
- Possíveis efeitos para a captação de água potável e correntes de água receptora.
- Histórico (contaminação recente ou fonte de contaminação que vem poluindo a muito tempo).

Outra característica do evento de contaminação de água subterrânea que influencia especialmente o procedimento e a respectiva urgência das medidas a serem realizadas, é a forma de como se tomou conhecimento, ou seja, como a poluição tornou-se pública:

- Um acidente é informado. Essa constatação de contaminação apresenta as maiores chances de evitar, com medidas imediatas, uma contaminação da água subterrânea logo no início.
- Uma poluição de água subterrânea torna-se pública com a descoberta de uma fonte (vazamento de tanque, armazenamento incorreto, etc.) ou um foco de contaminação no solo (depósito antigo ou semelhante). A descoberta pode ocorrer mediante controle das autoridades ou controle próprio, mas também com base em observações diretas. Além das medidas imediatas e de investigação, nesses casos as medidas de proteção, para evitar outra contaminação, são prioritárias.
- É constatada a poluição da água subterrânea ou, o que é mais grave, uma contaminação da água potável. Nesse caso há necessidade principalmente de medidas imediatas para garantir o abastecimento de água.

### *1.7 Medidas imediatas*

Medidas que deverão ser realizadas imediatamente após o conhecimento de qualquer contaminação para evitar ou minimizar os danos, por sua vez, são basicamente independentes do poluente que os provocou. Por isso, os procedimentos iniciados e comprovados para o caso de contaminações por substâncias com base em óleos minerais, em princípio, também podem ser aplicados aos solventes clorados, se as diferentes propriedades físicas e químicas forem consideradas (observe a explicação no item 1.2.1!). Além disso, consulte ainda sobre esse assunto nas explicações dos itens 1.6 e 1.8, e, especialmente, no capítulo 2 as explicações dos itens 2.2, 2.2.5 e 2.2.6.

### 1.7.1 *Evitar a infiltração de poluentes*

Medidas imediatas para evitar a infiltração de poluentes deverão ser consideradas somente em caso de acidente, ou, se for encontrada uma fonte de poluentes ainda ativa (por exemplo, vazamento de um tanque). Para evitar uma possível infiltração posterior de solventes clorados, o mais importante é isolar a fonte de contaminação. Ao mesmo tempo, o líquido derramado deverá ser contido. Pontos de vazamentos deverão ser fechados, líquidos de recipientes não estanques deverão ser bombeados em outros recipientes, instalações ou partes de instalações defeituosas deverão ser desativadas. Além disso, deverá ser tomada qualquer outra medida possível e adequada. Nessas medidas deve-se atentar que os solventes clorados agridem rápida e fortemente especialmente os materiais sintéticos, e, por isso, é necessário usar recipientes, tubulações, registros, bombas e vedações resistentes. Em princípio, tubulações e bombas de produtos químicos podem ser consideradas adequadas. Dicas sobre materiais adequados para manusear solventes clorados constam no item 2.2.4.7.

A propagação dos solventes clorados deverá ser evitada mediante vedação ou isolamento dos acessos à canalização e outros sistemas de poços. Com a instalação de aterros ou barragens com sacos de areia é possível evitar uma propagação extensa de grandes quantidades de poluentes para a superfície. O poluente precisa ser retirado com bomba o mais rápido possível. Para evitar a infiltração dos poluentes no solo é necessário, especialmente no caso de quantidades pequenas e limitadas de poluentes, absorver os poluentes com aglutinantes ou através de extração. Como agentes aglutinantes deverão ser usadas preferencialmente substâncias lipófilas com alto poder de absorção (eventualmente sphagnum, serradura, etc.). Os aglutinantes de praxe para óleo são, em sua maior parte, também utilizáveis no caso de contaminações por solventes clorados, uma vez que estes possuem poder de absorção também em relação a essas substâncias.

Além disso, uma remoção rápida de partes do solo superficial onde se deu o vazamento pode eliminar uma grande parte dos solventes clorados infiltrados. Medidas espontâneas de troca de solos em grandes dimensões que, via de regra, implicam em altos custos deverão ser evitadas, pois as propriedades de infiltração dos solventes clorados são bastante irregulares.

Dados individuais com dicas para equipamentos de proteção individual[7] no manuseio de solventes clorados constam na internet no site da CETESB:

> http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp
>
> (Ficha de Informação de Produto Químico),
>
> por exemplo, para dicloroetileno (DCE) ver tabela 2-4, página 54.

Lista de fornecedores de EPI: Ministério do Trabalho e Emprego – MTE

> http://www.mte.gov.br/Empregador/segsau/Pesquisa/Default.asp
> http://www.andef.com.br/epi/fornecedores.htm

[7] z.B.: Luvas, botas e roupas de polietileno clorado, neoprene, poliuretano ou viton e máscara facial panorama com filtro contra vapores orgânicos.

### 1.7.2 *Procedimento para vazamentos e derramamentos*

O solvente derramado ou a água contaminada com solvente jamais deverá ser drenado para o sistema de esgotos, para qualquer curso d´água, ou então despejado no solo. É importante inspecionar de forma contínua e conservar em bom estado seus equipamentos, os tanques e os dispositivos de controle de derramamentos, além de saber antecipadamente o que fazer caso ocorra um vazamento ou derramamento.

#### 1.7.2.1.1 Procedimento para pequenos vazamentos e derramamentos

- **Contenha o derramamento.**
- Interrompa o vazamento, usando ao mesmo tempo a ventilação e os equipamentos de proteção apropriados.
- Limpe os pequenos derramamentos e vazamentos imediatamente, usando panos de chão, trapos de pano, serragem ou aglomerantes químicos especiais como a Bentonita.
- Coloque o material embebido em solvente e/ou o aglomerante em um recipiente metálico tampado e de material resistente a solventes.
- Providencie o descarte apropriado, de acordo com a legislação existente.
- Efetue reparos, adote ações corretivas e garanta a segurança.
- **Contate o supervisor, mesmo em caso de pequenos derramamentos e vazamentos.**

#### 1.7.2.1.2 Procedimentos para os grandes derramamentos

Avarias que possam colocar em risco os funcionários deverão ser evitadas, e, em caso de acidentes e avarias é importante limitar os riscos para os funcionários. Para isso deverão ser tomadas as providências conforme as mais modernas técnicas. Deverá haver um plano de alarme e proteção contra perigos de acordo com a situação no local.

Se houver emissão inesperada de vapores de solventes clorados em uma concentração perigosa, a área de risco deverá ser evacuada e as pessoas na área de risco deverão ser avisadas. A eliminação da situação de risco só pode ser realizada com medidas de proteção adequadas.

A propagação de solventes clorados líquidos, assim como a infiltração no solo, na canalização e nas águas de superfícies deverão ser evitadas. Solventes clorados derramados ou provenientes de vazamentos deverão ser contidos imediatamente com aglutinantes adequados (por exemplo, mica mineral, diatomita, etc.) e depois eliminados.

**<u>Para todos os acidentes vale:</u>**

- **Observe o plano de alarme e contenção de riscos!**
- **Evacue a área e procure ajuda imediatamente, retire todas as fontes de ignição da área de risco.**
- **Proteja-se: use equipamentos de proteção individual, não se aproxime da área do derramamento sem estar usando equipamento de respiração autônoma de pressão positiva, e vestimentas de proteção.**
- Retire pessoas feridas da área de risco.
- Cerque a área de risco e evacue todas as pessoas estranhas.
- Contenha o derramamento.
- Bloqueie os ralos, se houver, para evitar que o derramento se espalhe.
- Transfira o solvente derramado para um recipiente resistente a solventes, usando qualquer meio disponível (conchas, etc.), e então tampe o recipiente.

- Absorva os resíduos de solvente derramado com aglutinantes químicos especiais como a Bentonita, ou com serragem, e transfira-os para um recipiente com tampa, para que sejam descartados.
- Ventile a área.
- Notifique seu supervisor.
- Após o derramamento, o método preferido para o descarte de solventes e do material usado na limpeza, é enviá-los para uma empresa especializada em descarte de resíduos, ou então para um incinerador aprovado pelo governo.
- Pode ser que o derramamento tenha de ser reportado às autoridades, se a quantidade derramada for superior ao limite estabelecido, para a informação ao governo. Para maiores informações a respeito desse assunto, consulte a CETESB.
- Para o manuseio com solventes clorados inflamáveis veja a Ficha de Informação de Produto Químico da CETESB;
- Antes de abrir a área cercada, garanta que os valores limite para o ar não sejam alcançados (veja CETESB: Ficha de Informação de Produto Químico). Se necessário, realize medições direcionadas.

### 1.7.3 *Garantir o abastecimento de água*

Se uma contaminação, devido à sua localização, comprometer a captação de água potável, deve-se coletar imediatamente uma amostra para análise para verificar se há comprometimento da água. Se o abastecimento de água potável estiver tão comprometido que a água não possa ser fornecida aos consumidores (decisão a ser tomada pela vigilância sanitária), a população deverá ser avisada para não utilizá-la (ferver antes de usar) e ao mesmo tempo informada onde pode obter água potável (carro pipa, etc).

As medidas provisórias para garantir o abastecimento de água até que as medidas mais detalhadas necessárias tenham efeito dependem da estrutura de abastecimento existente. Se não houver água adicional não poluída para misturar ou para substitur a água contaminada, deve-se instalar o mais rápido possível uma ligação de emergência (por exemplo, com tubulações de engate rápido) até o reservatório mais próximo ou uma instalação móvel disponível a curto prazo para o tratamento de água potável.

Se for necessário separar reservatórios contaminados do abastecimento de água potável, estes deverão ser operados normalmente para manter as relações de fluxo no solo até poder iniciar medidas de proteção e remediação exatas com base em maiores análises da situação hidrogeológica e do processo da contaminação (veja capítulo 1.7.5).

### 1.7.4 *Testes comprobatórios*

No âmbito das medidas imediatas deverão ser levantados os critérios necessários para uma primeira avaliação da contaminação como a sua causa, fonte de poluentes, quantidade de poluentes, expansão dos poluentes, etc. O levantamento imediato e amplo desses fatos é importante especialmente para as questões de responsabilidade e de ressarcimento de danos decorrentes de contaminações de águas subterrâneas.

### 1.7.5 *Problemas decorrentes das medidas imediatas, de proteção e de remediação imediata*

#### *1.7.5.1 Dados gerais*

As medidas imediatas, de proteção e remediação [8] necessárias para o tratamento de contaminações de águas profundas, na maioria das vezes geram problemas subseqüentes, cujo significado e cuja amplitude muitas vezes não são reconhecidos em tempo hábil ou na medidas necessária. Trata-se em primeiro lugar de questões de condução ou eliminação de água substerrânea contaminada, de solo contaminado e do material usado para absorver os poluentes.

Em geral, se a quantidade de solo contaminado for baixa, este pode ser eliminado como resíduo perigoso (observar as explicações para a eliminação no item 12.4, página 239 (Escavação, tratamento off-site / eliminação).

Os problemas subseqüentes têm, todavia, um significado maior para as medidas de proteção e remediação, uma vez que estas possivelmente precisarão ser realizadas em larga escala e por muito tempo, de forma que podem resultar grandes quantidades de solo e água contaminada.

Já na definição das melhores medidas de proteção e remediação, deve-se observar possíveis problemas subseqüentes. Deve-se também atentar para que os poluentes não sejam simplesmente transferidos do solo ou da água subterrânea para as correntes de água receptora ou para o ar.

#### *1.7.5.2 Descarga de água subterrânea poluida*

Para que a água poluída seja eliminada sem danos, pode-se optar entre as seguintes três possibilidades:

- Condução em um curso de água superficial.
- Condução para o esgoto público.
- Reintrodução no lençol freático.

A água subterrânea contaminada deverá ser tratada sempre que a concentração dos poluentes não permitir a reintrodução sem tratamento prévio (processo de tratamento veja o item 12.3.3).

No entanto, deverão ser previstas medidas simples para reduzir a concentração de poluentes na água (por exemplo, deflector, cascata, irrigação, evaporação), mesmo nos casos em que a concentração máxima de poluentes definida não exija um tratamento específico.

Usando o método do stripping, deve-se verificar também se nos termos da legislação de emissões, o tratamento dos vapores que contém solventes clorados será necessário. No ponto de vista da gestão de águas, o tratamento dos vapores durante as medidas de proteção e remediação geralmente não é necessário, uma vez que devido às quantidades relativamente baixas de solventes clorados e do tempo limitado das medidas uma contaminação secundária da água subterrânea por chuvas contaminadas parece improvável.

Se for necessário realizar um bombeamento de água no raiode ação de um poço de abastecimento, deve-se procurar sempre a re-infiltração da água tratada para conservar o equilíbrio hídrico. Caso contrário é necessário comprovar, com os respectivos testes ou com um modelo matemático, que a descarga prevista da água subterrânea na canalização, ou em um curso de água superficial não tem influência negativa para a capatação de água potável.

Em cada caso uma decisão sobre o descarte mais adequado deverá ser feita considerando os pontos de vista mencionados nos itens 1.7.5.2.1 a 1.7.5.2.4.

[8] Sobre medidas de remediação consulte o capítulo 12

#### 1.7.5.2.1 Descarga em um curso de água superficial

Na descarga em um curso de água superficial deverão ser considerados os seguintes pontos:

- Disposições da legislação hídrica.
- Concentração permitida de poluentes: exigências gerais válidas para descargas diretas de águas poluídas com solventes clorados são inexistentes na Alemanha (valores para orientação são informadas, por exemplo, por estado na Baviera / Alemanha em /10/ [9], veja tabela 1-8). As condições para a descarga deverão ser adequadas ao respectivo caso individual, devendo ser considerados sempre os critérios de proteção e qualidade da água superficial. Outras descargas já existentes do mesmo grupo de poluentes deverão ser consideradas para comparação. Nesse caso, deve-se considerar especialmente que as descargas no âmbito de medidas de proteção e remediação para a proteção de reservas de água potável servem para o bem geral e além disso deverão ser realizados por tempo limitado. Uma limitação da concentração de poluentes pode se fazer necessária, por exemplo, se no curso do corpo receptor, apesar da rapida evaporação dos poluentes, houver o risco de uma infiltração de poluentes para a formação ou mesmo um comprometimento de reservatórios de água a jusante.
- Interferências do equilíbrio hídrico.
- Distância entre o poço de captação e o corpo receptor.

*Tabela 1-8:Valores de orientação específicos dos estados para parâmetros orgânicos na descarga de água contaminada em águas superficiais e instalações de esgotos públicos conforme /10/, Baviera / Alemanha.*

| **Parâmetros de orientação orgânicos** | **Valores de orientação [µg/l]** |
|---|---|
| Somatória dos solventes halogenados: Somatória dos hidrocarbonetos halogenados $C_1$ e $C_2$ | 50 |
| Somatória dos hidrocarbonetos halogenados carcinogênicos: Somatória de tetraclorometano ($CCl_4$), cloroeteno (cloreto de vinila, $C_2H_3Cl$) e 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) | 20 |
| Cloroeteno (cloreto de vinila, $C_2H_3Cl$) | 5 |

[9] Aqui os valores de concentração sugeridos para a descarga deverão ser considerados valores de orientação e não são valores limite.

#### 1.7.5.2.2 Descarga na canalização pública

A Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) possui infra-estrutura para receber os efluentes não domésticos no sistema público e encaminhá-los às estações de tratamento, através do Programa de Recebimento de Efluentes Não Domésticos (PREND). Para maiores informações sobre o recebimento de efluentes não domésticos na Região Metropolitana de São Paulo, entre em contato com as áreas responsáveis por este serviço:

Sabesp – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
Unidade de Negócio Centro
Setor de Efluentes Não Domésticos
Rua Coronel Diogo, nº 275 - Vila Deodoro
CEP 01545-000 São Paulo / SP
Fone: 5089-2809 Fax: 5579-1663

Aceitação dos Efluentes

A aceitação dos efluentes está condicionada às suas características físico-químicas, que deverão atender os limites estabelecidos pela legislação estadual, através do artigo 19-A do Decreto Estadual N° 8468, para o lançamento de poluentes no sistema público de esgotos. Caso esteja em desacordo, será verificada a necessidade de implantação de um sistema de pré-tratamento dos efluentes ou execução de obras para sua adequação.

Para a descarga na rede pública de esgotos deverão ser considerados os seguintes pontos:

- Concentração de poluentes permitida:
  Aplica-se a portaria MS 518/04 e CONAMA 357/05, portaria 518/04, regulamentações do CNRH; na “Resolução CONAMA Nº 020, de 18 de junho de 1986, “Classificação das Águas” /11/ do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Ministério do Meio Ambiente) constam as exigências para a descarga de esgotos na rede pública (veja tabela 1-9) e a concentração permitida de poluentes para a descarga de solventes clorados na rede pública de esgotos. Se nas normas municipais para esgotos contarem exigências mais rígidas, estas deverão ser cumpridas. As novas normas, por exemplo, CONAMA ou CETESB deverão ser consideradas.
- Estanqueidade de canais de esgoto:
  Vazamentos em sistemas de canalização representam um grande potencial de risco para a água subterrânea. Não é raro tubulações velhas e não estanques causarem contaminações da água subterrânea. Mostrou-se especialmente que as vedações de tubulações podem ser agredidas e possivelmente destruídas pelos solventes clorados. Em geral, deve-se procurar minimizar as descargas de poluentes, independente da concentração de poluente permitida.
- Grau de utilização da estação de tratamento / “balanço de poluentes" da estação de tratamento:
  Para uma estação de tratamento mecânico-biológica podemos, com os conhecimentos que temos hoje, considerar o seguinte para a permanência da carga de solventes clorados introduzidos na entrada da estação :
  No mínimo 10% da carga de solventes clorados introduzidos provavelmente chegarão à corrente de água receptora pela saída da estação. Do percentual que fica entre a entrada e a saída, de 50 a 90% evaporam na atmosfera pelo processo de stripping. No lodo de esgoto (lodo bruto e lodo ativado) são retidos de 10 a 50% por absorção. Isso é tolerável, pois no lodo de esgotos há, às vezes, quantidades consideráveis de solventes clorados devido aos lançamentos de efluentes comerciais e industriais, mesmo sem a descarga de água subterrânea contaminada.
- Interferências do equilíbrio hídrico
- Distância entre o poço de captação e a conexão da canalização
- Taxas para o lançamento

*Tabela 1-9: Parâmetros e seus limites "Resolução CONAMA Nº 020, de 18 de junho de 1986, classificação das águas", Ministério do Meio Ambiente /11/.*

| **Parametros** | **Parâmetros e seus limites [µg/l]** |
|---|---|
| Tricloroeteno | 1.000 |
| Clorofórmio | 1.000 |
| Tetracloreto de carbono (tetraclorometano) | 1.000 |
| Dicloroeteno | 1.000 |
| Compostos organoclorados não listados (pesticidas, solventes, etc): | 50 |
| Outras substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais: de acordo com limites a serem fixados pelo CONAMA | |

Novas normas como, por exemplo, CONAMA ou CETESB deverão ser consideradas.

#### 1.7.5.2.3 Relançamento na água subterrânea

Em caso de re-infiltração na água subterrânea deverão ser considerados os seguintes aspectos:

- Disposições da legislação hídrica (CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental: Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E , 23 de novembro de 2005, veja tabela 1-10, /12/), etc.
- Processos de tratamento caros, altos custos de investimentos e operações.
- Situação hidrogeológica.
- Mínima interferência no equilíbrio hídrico: antes do relançamento na água subterrânea a água, anteriormente retirada por motivos de proteção ou remediação, deverá ser sempre tratada.

  Deve-se considerar que:

  - A re-infiltração da água bombeada será feito por período limitado, ou seja, não será um lançamento constante. Assim, o equilíbrio hídrico é preservado.

No caso de re-infiltração, para gerar uma circulação, deve-se garantir que os poluentes não possam sair da ilha de recuperação. Isso deverá ser comprovado por testes hidráulicos e hidrogeológicos. No relançamento pode-se considerar uma concentração de poluentes que permita uma circulação otimizada.

*Tabela 1-10: Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 23 de novembro de 2005 /12/.*

| VALORES orientadores | Águas Subt. [µg/L], Intervenção |
|---|---|
| **Etanos clorados** | |
| 1,1 Dicloroetano | 280 |
| 1,2 Dicloroetano | 10 |
| 1,1,1 Tricloroetano | 280 |
| **Etenos clorados** | |
| Cloreto de vinila | 5 |
| 1,1-Dicloroeteno | 30 |
| 1,2-Dicloroeteno –cis | somatória para 1,2 dicloroetenos = 50 µg/L |
| 1,2-Dicloroeteno – trans | |
| Tricloroeteno – TCE | 70 |
| Tetracloroeteno – PCE | 40 |
| **Metanos clorados** | |
| Cloreto de Metileno | 20 |
| Clorofórmio | 200 |
| Tetracloreto de carbono (tetraclorometano) | 2 |

#### 1.7.5.2.4 Depósito de material escavado contaminado

Antes de iniciar a remoção ou escavação de solo contaminado em larga escala, deve-se esclarecer onde o material contaminado poderá ser depositado. Para isso é necessário realizar uma estimativa exata do volume e da composição do material removido por meio de sondagens. Para os depósitos, deve-se considerar o seguinte:

**a) Instalações "Bota Fora" pra solo e detritos de construções** ou semelhantes não podem ser considerados para o depósito de material contaminado.

**b) Aterros sanitários,** em geral, só podem aceitar uma quantidade limitada de material pouco contaminado, se não houver outras substâncias nocivas. Por isso aconselhamos providenciar inicialmente a análise de amostras do material a ser depositado.

**c) Aterros para resíduos tóxicos** exigem, via de regra, amplas análises químicas de amostras representativas do material a ser depositado.

Um grande problema prático é a separação ou classificação do material em diferentes graus de contaminação. Enquanto os trabalhos de escavação costumam ser rápidos, as análises de substâncias exigem muito tempo e uma análise imediata no local geralmente não é possível. Experiências em ações semelhantes demonstraram que esse problema pode ser resolvido parcialmente, caso haja um especialista no local de escavação, que avalia provisoriamente o material escavado analisando seu aspecto, resultado de teste rápido (tubo detector) – **e não o odor**! – e coleta amostras. O material cuja forma de eliminação ainda não está definida é depositado provisoriamente em local adequado. Assim que as análises estiverem realizadas, deve-se decidir seu destino final. De qualquer forma, deve-se buscar em tempo hábil uma autorização para o transporte/ aceitação do material contaminado, assim como apresentar a comprovação da eliminação correta conforme a norma de comprovação de eliminação de resíduos.

## *1.8 Avaliação de salubridade, riscos para a saúde*

O empregador tem a obrigação de prestar contas, e o dever de zelar pela segurança e saúde no trabalho. Além disso, o empregador tem a obrigação, nos termos da lei, de levantar e avaliar riscos de insalubridade no local de trabalho, por exemplo, riscos no manuseio de substâncias perigosas. Os resultados obtidos em outras análises podem ser incluídos na avaliação de risco. Um foco da avaliação de risco em muitas empresas que produzem ou processam solventes clorados será o manuseio destes compostos, uma vez que todos os solventes clorados considerados no presente manual são substâncias de risco.

Assim, o empresário deverá verificar se existem substâncias, preparados ou produtos, com menor potencial de insalubridade. Se estas existirem, e se o seu uso for possível para o empresário e a substituição for necessária para a proteção da vida e da saúde dos funcionários, os solventes clorados deverão ser substituídos por esses produtos. Nesse caso deve-se considerar também a aplicação de formas de uso com menos emissões, e, possivelmente, alterações no processo. Isso ocorre especialmente quando os valores permitidos para a emissão não são cumpridos. Se a substituição ou alterações do processo não forem possíveis, deverá ser realizada uma avaliação de todos os riscos antes do manuseio dos solventes clorados. Nesse caso também deverão ser observadas quais as atividades desenvolvidas na área de aplicação de solventes clorados, e deverão ser tomadas medidas de prevenção para evitar avarias.

Para o manuseio de solventes clorados, é verificada a intensidade da exposição através de uma análise do local de trabalho. Com base nos perigos levantados deverão ser definidas medidas de proteção técnicas e organizacionais adequadas. Se, apesar das respectivas

medidas adequadas, conforme os conhecimentos técnicos atuais, um risco para os funcionários não puder ser excluído, deverão ser disponibilizados e usados equipamentos de proteção individual e estes deverão estar sempre em ordem.

Os seguintes *sites* do Ministério de Trabalho e Emprego, da CETESB e da empresa TOXIKÓN Ltda. contêm informações sobre a avaliação de salubridade e riscos para a saúde:

Ministério de Trabalho e Emprego:
http://www.mtb.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp.

CETESB ("Manual de Produtos Químicos Perigosos (Consulta Completa de Todos Produtos Químicos Perigosos), Fichas de Informação de Produto Químico":
http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp?

TOXIKÓN Ltda.[10]:
http://www.toxikon.com.br/A11NR15.HTML#INICIO

O seguinte site do Ministério da Saúde mostra a lista da Rede Nacional de Centros de Informação e Assistência Toxicológica – RENACIAT, Centros de Informação e Assistência Toxicológica:

http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/centros.htm
(Atualizado em 6 de dezembro de 2005)

Centros de Informação e Assistência Toxicológica em São Paulo veja tabela 1-11.

[10] TOXIKÓN Ltda., Rua Salvador Correa, 38 e 346 – Aclimação, 04109-070 São Paulo – SP, e-mail: toxikon@toxikon.com.br

*Tabela 1-11: Centros de Informação e Assistência Toxicológica em São Paulo*

| |
|---|
| *Centro de Controle de Intoxicações de São Paulo*<br>End: Hospital Municipal Dr. Artur Ribeiro de Saboya Av. Francisco de Paula Quintanilha Ribeiro, 860 4.º andar - Jabaquara CEP: 04330-020 - São Paulo/SP<br>Fone/Fax: (11) 5012-2399<br>CIT Fone: (11) 5012-5311 / 5012-5799 / 5013-54581<br>Atendimento médico Fone: (11) 5011-5111 Ramais: 250 - Laboratório 251 - Atendimento Médico 252 - Administração 253 e 254<br>**Atendimento: 0800 771 37 33**<br>E-mail: smscci@prefeitura.sp.gov.br |
| *Centro de Assistência Toxicológica do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo*<br>Instituto da Criança, Hospital das Clínicas/ Faculdade de Medicina da USP<br>Av. Dr. Enéas de Carvalho Aguiar,647 – 3º andar – Cerqueira César<br>CEP.: 05403-900 – São Paulo/SP<br>Fone: (11) 3069-8571 / 3088-7645<br>Tel / Fax: (11) 3069-8800<br>**Atendimento: 08000-148110**<br>Site: www.ceatox.org.br<br>e-mail: ceatox@icr.hcnet.usp.br ou usrceatox@icr.hcnet.usp.br |
| *Instituto Butantan*<br>Hospital Vital Brazil<br>Av. Vital Brazil, 1500,<br>CEP: 055303-900 – São Paulo<br>**Fone (11) 3726-7222** / 3726-79626<br>Fax: (11) 3726-1505<br>E-mail: hospital@butantan.gov.br ou fosfranca@butantan.gov.br |
| Coordenação da RENACIAT<br>- Agência Nacional de Vigilância Sanitária<br>Responsável: Gerência-Geral de Toxicologia<br>SEPN 511 Edifício Bittar II – Bloco A – 2º andar<br>Brasília/DF<br>Telefone: (61) 3448-6203/3448-6194<br>Fax: (61) 3448-6287<br>Site: www.anvisa.gov.br<br>E-mail: toxicologia@anvisa.gov.br<br><br>- SINITOX/CICT/FIOCRUZ<br>Responsável: Rosany Bochner<br>End: Av. Brasil, 4635 – Prédio Haity Moussatche – sala 128<br>CEP: 21.045 Rio de Janeiro – RJ<br>Fone: (21) 2573.3244<br>Fax: (21) 2578.7079<br>Site: www.fiocruz.br/sinitox<br>E-mail: sinitox@fiocruz.br |

Assuntos abordados pelas Normas Regulamentadoras (NRs) do Ministério de Trabalho e Emprego:

NR 7 – PCMSO – PROGRAMA DE CONTROLE MÉDICO DE SAÚDE OCUPACIONAL

(veja também o Despacho da SSST de 01/10/96 contendo Notas Técnicas, Portaria nº 24 de 29-12-94, incluíndo as modificações promovidas pela Portaria nº 8 de 8-5-96)

A Norma Regulamentadora - NR 7 estabelece a obrigatoriedade da elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional - PCMSO, com o objetivo de promoção e preservação da saúde do conjunto dos seus trabalhadores.

NR 9 – PPRA – PROGRAMA DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS

(redação dada pela Portaria nº 25, de 29-12-1994 (DOU de 30-12-1994), republicada no de 15-2-1995)

A Norma Regulamentadora - NR 9 estabelece a obrigatoriedade da elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Prevenção de Riscos Ambientais - PPRA, visando a preservação da saúde e da integridade dos trabalhadores, através da antecipação, reconhecimento, avaliação e conseqüente controle da ocorrência de riscos ambientais existentes ou que venham a existir no ambiente de trabalho, tendo em consideração a proteção do meio ambiente e dos recursos naturais.

As explicações dos itens 2.2.2 baseiam-se, em partes, na fonte /3/, a qual foi complementada por outras informações.

### 1.8.1 *Vias de ingestão e efeitos no organismo*

Alguns solventes clorados voláteis são insalubres (são tóxicos, possuem efeito narcótico, são cancerígenos, mutagênicos etc.). Os solventes clorados entram no organismo especialmente pelas vias respiratórias, e podem, no entanto, também ser absorvidos pela pele. Todos eles possuem efeito narcótico, mas sua toxicidade, todavia, difere. Podem causar danos ao sistema nervoso central e periférico, fígado, rins, sistema cardio-vascular, sangue, vias respiratórias e a pele. Os solventes clorados são eliminados especialmente pelo pulmão, mas também pela urina e pelas fezes.

Dependendo do respectivo solvente clorado e da intensidade da duração da exposição, os danos podem ocorrer imediatamente ou com retardamento, comprometendo diferentes órgãos com intensidade distinta.

Por isso, os efeitos específicos dos respectivos solventes clorados só podem ser considerados muito superficialmente no âmbito do presente manual. Outras informações constam no item 2.2.2.

Os vapores provenientes de solventes produzem vários tipos de aroma. Seu cheiro característico já foi descrito como "adocicado", "aromático" ou "semelhante ao éter". Cada um dos três solventes tem um limite aromático diferente. Embora o cheiro por si só não seja um indicador confiável da concentração de vapores, ele é um alerta importante a respeito de uma condição que precisa ser investigada mais detalhadamente.

A intensidade do aroma de um solvente pode estar relacionada a sua concentração no ambiente. Com o tempo, entretanto, as pessoas podem ficar acostumadas ou insensíveis ao aroma. Logo, a percepção do aroma não constitui um alerta suficiente a respeito da exposição excessiva (veja tabela 1-12). Para garantir a segurança no trabalho, o local deverá ser monitorado constantemente por pessoal treinado.

*Tabela 1-12: Valor Limiar Limite (fonte: /15/), máxima concentração permitida no local de trabalho (Alemanha) e Diretrizes Recomendadas para a Exposição Ocupacional para os Solventes Clorados (com base em um média aferida no tempo de 8 horas).*

| **Solvente** | Valor limiar de odor (ACGIH[11], 1996) **[ppm]** | **Leve (não desagradável) [ppm]** | **Forte (desagradável) [ppm]** | LT – Limite de Tolerância (Legislação Brasileira) **[ppm]** | **IPVS[12]** (fonte: /15/) **[ppm]** |
|---|---|---|---|---|---|
| Diclorometano (cloreto de metileno) | 50 | 250-1.000 | > 1.000 | **156** | 5.000 |
| Tricloroetileno | 50 | 100-400 | > 1000 | **78** | 1.000 |
| Tetracloroetileno (percloroetileno) | 25 | 100-200 | > 280 | **78** | 500 |
| 1,1,1-Tricloroetano (metilclorofórmio) | 350 | 350-500 | > 900 | **275** | 1.000 |
| | | | | | |
| **Em [mg/m³]** | **[mg/m³]** | **[mg/m³]** | **[mg/m³]** | **[mg/m³]** | **[mg/m³]** |
| Diclorometano (cloreto de metileno) | 175 | 875-3.500 | > 3.500 | **546** | 17.500 |
| Tricloroetileno | 275 | 550-2.200 | > 5.500 | **429** | 5.500 |
| Tetracloroetileno (percloroetileno) | 170 | 690-1.400 | > 1.900 | **540** | 3.450 |
| 1,1,1-Tricloroetano (metilclorofórmio) | 1.900 | 1.900-2.800 | > 5.000 | **1.512** | 5.500 |

### 1.8.2 *Riscos agudos para a saúde*

Podem ocorrer irritações das mucosas (olhos e vias respiratórias). A exposição aguda (inalação de curto prazo) aos solventes clorados acima dos níveis recomendados pode provocar os seguintes efeitos: enjôo, dores de cabeça, tontura, estados de êxtase, patologias do fígado, rins e sistema nervoso central. Concentrações muito altas causam, depois de pouco tempo, desmaios, que podem ser letais se não houver socorro rápido (veja tabela 1-12: Nível IPVS). Esse perigo é maior no caso de trabalhos em áreas confinadas, valas, poços, porões e em salas fechadas sem ventilação ou ventilação insuficiente. A aspiração de alguns solventes clorados pode causar convulsões durante as quais o acidentado pode se machucar e que podem levar a paradas cardio-respiratórias.

Como os solventes em estado líquido e seus vapores em níveis elevados podem causar dor e irritação ocular, deve-se providenciar o uso de proteção ocular adequada durante todo o tempo (veja item 1.8.2).

O consumo de álcool aumenta o efeito tóxico da maioria dos solventes clorados. A ingestão de solventes clorados provoca, entre outros, graves danos gástricos, e pequenas quantidades são letais. Ao fumar em um ambiente que contenha solventes clorados, e no contato dos solventes clorados com superfícies quentes, chamas (maçarico) ou luz UV , podem ser liberados

[11] American Conference of Governmental Industrial Hygienists

[12] Nível IPVS: Indica a concentração considerada Imediatamente Perigosa à Vida e à Saúde (IDHL) pela NIOSH10 publicação nº 90-117. Refere-se especificamente à exposição respiratória aguda que supõe uma ameaça direta de morte ou conseqüências adversas irreversíveis à saúde, imediata ou retardada, ou exposições agudas aos olhos, que impeçam a fuga da atmosfera perigosa. Para aquelas substâncias que não possuem IPVS, solicite informações adicionais junto ao fabricante ou seu representante.

produtos de decomposição tóxicos ou corrosivos, por exemplo, fosfogênio[13], ácido clorídrico, cloro, monóxido de carbono. A exposição aos solventes clorados pode reduzir o limite de estimulação cardíaca, causando um aumento de sensibilidade para estímulos do simpático. Isso pode causar distúrbios de estimulação como arritmia, extra-sístoles ventriculares e sinus-taquicardias com queda de pressão.

Veja a tabela 1-13 para um resumo dos efeitos à saúde de vários solventes clorados. Para diretrizes mais específicas quanto as normas de segurança, leia o capítulo 2 deste guia. Uma forma de medir-se a toxicidade de uma substância pela via de inalação aguda é determinar-se seu LC50[14]. Ele é geralmente expresso em miligramas por metro cúbico de ar inalado, ou em partes por milhão (veja tabela 1-14). O LC50 dos solventes clorados é relativamente elevado, o que geralmente indica um baixo teor de toxicidade aguda. Essas concentrações elevadas são improváveis no ambiente de trabalho, quando se obedece aos procedimentos recomendados. Entretanto, elas podem ocorrer sob determinadas circunstâncias. A tabela 1-15 mostra um exemplo da informações toxicológica (sobre Tricloroetileno: Toxicidade – limites e padrões Toxicidade aos organismos) no *site* da CETESB ("Manual de Produtos Químicos Perigosos – Consulta Completa de Todos Produtos Químicos Perigosos, Fichas de Informação de Produto Químico": http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp).

*Tabela 1-13: Resumo dos Efeitos à Saúde Humana por Solventes Clorados:*

| Solvente | Efeitos no sistema nervoso central (a) | Irritação ocular (b) | Irritação cutânea (c) |
|---|---|---|---|
| **Cloreto de Metileno** | acima de 500 ppm | acima de 500 ppm | Moderada |
| **Tricloroetileno** | acima de 400 ppm | acima de 400 ppm | moderada |
| **Percloroetileno** | acima de 100 ppm | acima de 100 ppm | leve |
| **1,1,1-Tricloroetano** | acima de 1 000 ppm | acima de 1 000 ppm | leve |

(a) Por exemplo: dor de cabeça, embriaguez, sono. Em geral, esses efeitos são reversíveis, se a pessoa for retirada da área e receber ar fresco.
(b) Dolorosa
(c) Os efeitos tornam-se mais sérios mediante exposição repetida. Todos os solventes clorados podem provocar ressecamento da pele, em caso de exposição repetida.

*Tabela 1-14: Resumo LD50[15] (ingestão) e LD50 (Inalação) dos Solventes Clorados em Ratos*

| Solvente | LD50 (g/kg de peso corporal) | LC50 (ppm) |
|---|---|---|
| **Cloreto de metileno** | **2** | **15.000** |
| **Tricloroetileno** | **5** | **3.000** |
| **Percloroetileno** | **2,6** | **5.000** |
| **1,1,1-Tricloroetano** | **10-12** | **13.500** |

13 Por exemplo em triclorometano (clorofórmio)

14 O LC50 (LC = Lethal Concentration) é a concentração que resulta em 50% dos casos de fatalidade em cobaias de laboratório, após uma única exposição.

15 LD50: Do inglês, abreviatura de dose letal em 50%, quantidade exigida de uma substância que mata 50% da população-teste. Quanto mais alto é a LD50, mais baixa é a toxicidade da substância química.

*Tabela 1-15: Informações toxicológicas sobre Tricloroetileno: Toxicidade - limites e padrões Toxicidade aos organismos (fonte: www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp).*

| | **Ficha de Informação de Produto Químico** | |
|---|---|---|
| | **IDENTIFICAÇÃO** | |
| **Número ONU** | **Nome do produto** | **Rótulo de risco** |
| **1710** | **TRICLOROETILENO** |  |

Toxicidade - limites e padrões
L.P.O.: 50 ppm
P.P.: 40 ug/L
IDLH: 1.000 ppm
LT: Brasil - Valor Médio 48h: 78 ppm
LT: Brasil - Valor Teto: 117 ppm
LT: EUA - TWA: 50 ppm
LT: EUA - STEL: 100 ppm

Toxicidade ao homem e animais superiores (vertebrados)
M.D.T.: DADO NÃO DISPONÍVEL/CARCINOGÊNICO: ANIMAL-POSITIVO
M.C.T.: IRRITAÇÃO AO OLHO HUMANO: 5 ppm

Toxicidade: Espécie: RATO
Via Respiração (CL50): LCLo (4 h) = 8.000 ppm; CL50 (4 h) = 8.000 ppm
Via Oral (DL 50): 4.920 mg/kg

Toxicidade: Espécie: CAMUNDONGO
Via Respiração (CL50): LCLo (2 h) = 3.000 ppm; CL50 (30 min) = 49.000 ppmVia Oral (DL 50): 2.402 mg/kg Via Cutânea (DL 50): 3.000 mg/kg (INTRAP.)

Toxicidade: Espécie: OUTROS
Via Respiração (CL50): COELHO: NENHUM EFEITO: 1.200 ppm, 473 h Via Oral (DL 50): GATO: LDLo = 5.864 mg/kg Via Cutânea (DL 50): COELHO: LDLo = 1.800 mg/kg

Toxicidade aos organismos aquáticos: PEIXES : Espécie
POECILIA RETICULATA: CL50 (7 DIAS) = 55 ppm; PIMEPHALES PROMELAS: CL50 (96 h) = 40,7 mg/L (TESTE DE FLUXO), 66,8 mg/L (TESTE ESTÁTICO)

Toxicidade aos organismos aquáticos: CRUSTÁCEOS : Espécie
DAPHNIA sp: DL100 (40 h) = +/- 600 mg/L, NENHUM EFEITO +/- 100 mg/L

Toxicidade aos organismos aquáticos: ALGAS : Espécie
L.tox T.I.M.C. MICROCYSTIS AERUGINOSA: 63 mg/L; SCENEDESMUS QUADRICAUDA: > 1.000 mg/L

Toxicidade a outros organismos: BACTÉRIAS
L.tox T.I.M.C. PSEUDOMONAS PUTIDA: 65 mg/L

Toxicidade a outros organismos: MUTAGENICIDADE
SER HUMANO (LINFÓCITO): "dni" = 5 ml/L E "sce" = 178 mg/L; RATO (EMBRIÃO): "otr" = 1.100 umol/L

Toxicidade a outros organismos: OUTROS
PROTOZOÁRIOS: L.tox T.I.M.C. ENTOSIPHON SULCATUM: 1.200 mg/L; URONEMA PARDUCZI (CHATTON LWOFF): > 960 mg/L

| | **Ficha de Informação de Produto Químico** | |
|---|---|---|
| | **IDENTIFICAÇÃO** | |
| **Número ONU** | **Nome do produto** | **Rótulo de risco** |
| **1710** | **TRICLOROETILENO** |  |

| Informações sobre intoxicação humana |
|---|
| EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. |

| Tipo de contato | Síndrome tóxica | Tratamento |
|---|---|---|
| VAPOR | IRRITANTE PARA OS OLHOS, NARIZ E GARGANTA. SE INALADO CAUSARÁ NÁUSEA, VÔMITO, DIFICULDADE RESPIRATÓRIA OU PERDA DA CONSCIÊNCIA. | MOVER PARA O AR FRESCO. SE A RESPIRAÇÃO FOR DIFICULTADA OU PARAR, DAR OXIGÊNIO OU FAZER RESPIRAÇÃO ARTIFICIAL. |

| Tipo de contato | Síndrome tóxica | Tratamento |
|---|---|---|
| LÍQUIDO | IRRITANTE PARA A PELE. IRRITANTE PARA OS OLHOS. SE INGERIDO CAUSARÁ NÁUSEA, VÔMITO, DIFICULDADE RESPIRATÓ- RIA OU PERDA DA CONSCIÊNCIA. | REMOVER ROUPAS E SAPATOS CONTAMINADOS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER AS PÁLPEBRAS ABERTAS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER A VÍTIMA AQUECIDA. |

### 1.8.3 *Riscos para a saúde em caso de exposição crônica*

A inalação crônica de solventes clorados pode provocar os seguintes sintomas: dores de cabeça, perda da capacidade de concentração, indisposição, distúrbios de sono, intolerância a álcool. O fígado e os rins também podem sofrer danos após exposição crônica a solventes clorados. Além disso existe a possibilidade da formação de uma síndrome psico-orgânica (demência por motivos orgânicos com perda das capacidades mentais e psíquicas). Já foram descritas polineuropatias (doenças do sistema nervoso periférico) após exposição crônica a determinados solventes clorados (tricloroeteno, tetracloroeteno), que podem ser reconhecidas como doenças causadas pela atividade profissional, dependendo da situação legal.

A exposição crônica a solventes clorados pode causar, após fortes esforços físicos ou em caso de histórico de doenças cardíacas, aritmias cardíacas sem que ocorram outros sintomas de intoxicação. O contato prolongado de solventes clorados com a pele pode provocar rubor ou até mesmo a formação de bolhas. Além disso, a pele perde oleosidade, torna-se seca e com rachaduras e é mais sensível a doenças. Clorometano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, cloroetano, tricloroeteno e tetracloroeteno estão oficialmente listados como substâncias cancerígenas.

No caso de exposição de gestantes a triclorometano o risco de danos ao feto não pode ser excluído, mesmo se os valores máximos para a exposição forem observados.

# 2 Medidas de proteção na estocagem e no manuseio de solventes clorados

## 2.1 *Legislação, aspectos legais, responsabilidades, disposições*

Todos os aspectos referentes a medidas de proteção no armazenamento e manuseio de solventes clorados são regulados pelo:

Ministério do Trabalho e Emprego
Esplanada dos Ministérios
Bloco F - CEP: 70059-900
Brasília – DF
Telefone: (61) 3317-6000

O site do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE)

http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp

contém todas as Normas Regulamentadoras da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho.

Norma Regulamentadora para Equipamentos de Proteção Individual – EPI: Norma Regulamentadora Nº 6 - Arquivo PDF (30kb) no *site* do MTE:

http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_06_.pdf

## 2.2 *Medidas de proteção*

### 2.2.1 *Informações gerais*

Deverão ser tomadas medidas de proteção nos termos das disposições de segurança do trabalho e prevenção de acidentes vigentes, das regras gerais reconhecidas de tecnologia de segurança, da medicina e higiene de trabalho, inclusive as normas para o programa de segurança e organização de trabalho. O objetivo destas medidas de proteção é evitar riscos para a saúde por solventes clorados. O mais importante é evitar riscos para a saúde causados pela inalação de solventes clorados (considerando os limites máximos para emissão) e pelo contato direto na pele.

Para reduzir o risco aos funcionários, deve-se tomar primeiro todas as medidas técnicas e administrativas. Vale a seguinte seqüência para as medidas técnicas:

- Equipamentos fechados.
- Exaustão nos locais onde os contaminantes são gerados ou liberados.
- Ventilação.

Se mesmo assim não puderem ser eliminados todos os riscos, deverão ser colocados à disposição equipamentos de proteção individual. Estes deverão ser usados e mantidos sempre em ordem.

### 2.2.2 *Valores limite de exposição profissional*

Os valores limite de exposição profissional são estabelecidos pelas autoridades nacionais competentes, ou por outras instituições nacionais pertinentes, e correspondem a concentrações de compostos perigosos no ar dos locais de trabalho. Os valores limite de exposição profissional aplicáveis a substâncias perigosas são uma ferramenta importante para a avaliação e gestão de riscos, e uma informação útil para atividades relacionadas a substâncias perigosas no campo da saúde e segurança no trabalho.

Os valores limite de exposição profissional podem aplicar-se a produtos comercializados, e a resíduos e subprodutos dos processos de produção. Visam a proteção contra os efeitos à saúde, mas não tratam de questões de segurança como a das concentrações inflamáveis.

Embora o cheiro por si só não seja um indicador confiável da concentração de vapores, ele é um alerta importante a respeito de uma condição que precisa ser melhor investigada. A intensidade do odor de um solvente pode estar relacionada a sua concentração no ambiente. Com o tempo, entretanto, as pessoas podem ficar acostumadas ou insensíveis ao odor. Logo, a percepção do aroma não constitui um alerta suficiente a respeito da exposição excessiva (veja tabela 2-1). Para garantir a segurança no trabalho, o local deverá ser monitorado constantemente por pessoal treinado.

*Tabela 2-1: Valores de odor (fonte: /8/) em comparação ao valor IPVS – Imediatamente Perigoso à Vida e à Saúde (IDHL – Immediately Dangerous to Health and Life).*

| **Solvente** | **Valor limiar de odor [ppm]** | **Leve (não desagradável) [ppm]** | **Forte (desagradável) [ppm]** | **IPVS**[16] (fonte: /15/) **[ppm]** |
|---|---|---|---|---|
| Diclorometano (cloreto de metileno) | 150-160 | 250-1000 | > 1000 | 5.000 |
| Tricloroetileno | 20-50 | 100-400 | > 1000 | 1.000 |
| Percloroetileno | 5-70 | 100-200 | > 280 | 500 |
| 1,1,1-Tricloroetano | 100 | 350-500 | > 900 | 1.000 |

[16] Nível IPVS: Indica a concentração considerada Imediatamente Perigosa à Vida e à Saúde (IDHL) pela NIOSH10 publicação nº 90-117. Refere-se especificamente à exposição respiratória aguda que supõe uma ameaça direta de morte ou conseqüências adversas irreversíveis à saúde, imediata ou retardada, ou exposições agudas aos olhos, que impeçam a fuga da atmosfera perigosa. Para aquelas substâncias que não possuem IPVS, solicite informações adicionais junto ao fabricante ou seu representante.

A inalação é a via mais provável de exposição. É essencial, portanto, manter-se os níveis de exposição durante a jornada de trabalho abaixo dos padrões permitidos ou recomendados. Entidades como a MAK Commission, da Alemanha, e a ACGIH, são organizações não regulamentares independentes. Essas entidades elaboraram as diretrizes MAK[17] e TLV (veja tabela 2-4), para ajudar os profissionais do ramo no controle dos riscos sanitários. A Norma Regulamentadora N.º 15 (Quadro N.º 1) do Ministério do Trabalho[18] contém uma tabela com valores de limites de tolerância (veja tabela 2-3).

O *site* da CETESB contém valores limite de exposição profissional nas Fichas de Informação de Produto Químico – FISPQ[19] ("Manual de Produtos Químicos Perigosos (Consulta Completa de Todos Produtos Químicos Perigosos):

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp)

*Tabela 2-2: Valor Limiar (fonte: /15/), Máxima Concentração Permitida no Local de Trabalho (Alemanha) e Diretrizes (com base em um média aferida no tempo de 8 horas) Recomendadas para a Exposição Ocupacional para os Solventes Clorados:*

| **Solvente** | Valor limiar de odor (ACGIH[20], 1996) **[ppm]** | Máxima concentração permitida no local de trabalho (MAK, Alemanha, 1995) | LT – Limite de Tolerância (Legislação Brasileira) **[ppm]** | TLV[21] – (Threshold Limit Values – Limite de Tolerância ACGIH) **[ppm]** |
|---|---|---|---|---|
| Diclorometano (cloreto de metileno) | 50 | 100 | **156** | 25 |
| Tricloroetileno | 50 | 50 | **78** | 50 |
| Tetracloroetileno (percloroetileno) | 25 | 50 | **78** | 25 |
| 1,1,1-Tricloroetano (metilclorofórmio) | 350 | 200 | **275** | 350 |

17 A concentração máxima no local de trabalho (valor de concentração máxima MAK) informa a concentração máxima permitida de uma substância gasosa, vapor ou substância volátil no ar no local de trabalho, na qual não serão esperados danos para a saúde, apesar da exposição durante 8 horas por dia, no máximo 40 (42) horas por semana (no trabalho em turnos). Desde 01/01/2005 foi criada, com a estrada em vigor da nova norma de substâncias perigosas, uma nova concepção de valor limite. A nova GefStoffV só utiliza mais valores limite beseados na saúde, os denominados valores-limite do local de trabalho – AGW e valor limite biológico – BGW. As denominações antigas de valor MAK e BAT podem e devem continuar sendo usados como valores de orientação até a aplicação completa da norma.

18 Veja o site do Ministério do Trabalho http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf

19 A FISPQ é um documento para a informação de riscos, e como tal deve evidenciar os principais perigos e riscos relacionados à utilização do produto, bem como as medidas de precaução e prevenção.

20 American Conference of Governmental Industrial Hygienists

21 Os limites de exposição apresentados são os da ACGIH Threshold Limit Values 2002 (TLVs), a menos que haja indicação contrária.

*Tabela 2-3: Excerto da tabela Norma Regulamentadora N.º 15 (Quadro N.º 1, Anexo N.° 11) do Ministério do Trabalho com valores de limites de tolerância[22] (todos os valores fixados são válidos para absorção apenas por via respiratória), fonte /14/.*

| | | | LT – Limite de Tolerância | |
|---|---|---|---|---|
| **Agentes quimicos** | **Valor teto[23]** | **Absorção também pela pele** | **Até 48 horas / semana [ppm]** | **Até 48 horas / semana [mg/m³]** |
| cloreto de etila (cloroetano) | | | 780 | 2.030 |
| cloreto de vinila (= cloroeteno, cloroetileno = monômero vinil C) | + | | 156 | 398 |
| 1,1-dicloroetileno (cloreto de vinilideno = VDC) | | | 8 | 31 |
| diclorometano (cloreto de metileno) | | | 156 | 560 |
| clorofórmio (triclorometano) | | | 20 | 94 |
| 1,1-dicloroetano | | | 156 | 640 |
| 1,2-dicloroetano | | | 39 | 156 |
| 1,2-dicloroetileno (= 1,2-dicloreto acetileno = diofórmio = dicloroeteno) | | | 155 | 615 |
| metilclorofórmio (1,1,1-tricloroetano, cloroeteno) | | | 275 | 1.480 |
| percloroetileno (tetracloroetileno = tetracloroeteno, “PERK”) | | | 78 | 525 |
| tetracloroetano | | + | 4 | 27 |
| 1,1,2 tricloroetano (tricloreto de vinila) | | + | 8 | 35 |
| tricloroetileno (= tricloroeteno, “Triclene”[MR]) | | | 78 | 420 |

### 2.2.3 *Monitoramento do local de trabalho*

Se a ocorrência de solventes no ar não puder ser excluída, é necessário verificar se a contaminação está abaixo dos valores limite para o ar.

Os valores máximos para emissão e seus valores de tolerância constam na Norma Regulamentadora N.º 15 (Quadro N.º 1) do Ministério do Trabalho[24] (veja tabela 2-3).

Os processos de comprovação constam nos itens 2.2.3.1 e 2.2.3.2.

Resultados dos levantamentos e das medições deverão ser registrados e guardados no mínimo por 30 anos.

No uso de solventes clorados estabilizados pode-se partir do princípio que se os valores limite para os solventes clorados forem observados o estabilizador não é perigoso (enquanto não houver contato dérmico direto).

[22] Entende-se por "Limite de Tolerância", para os fins desta Norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

[23] Na coluna "valor teto" estão assinalados os agentes químicos cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho. Para os agentes químicos que tenham "valor teto" assinalado no Quadro N.° 1 (Tabela de Limites de Tolerância) considerar-se-á excedido o limite de tolerância, quando qualquer uma das concentrações obtidas nas amostragens ultrapassar os valores fixados no mesmo quadro.

[24] Veja o site do Ministério do Trabalho http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf.

#### *2.2.3.1 Testes comprobatórios para orientação*

Para comprovar a existência de solventes clorados no ar nos locais de trabalho, poderão ser usados detectores de vazamento de compostos halogenados. Esses detectores permitem constatar o total de hidrocarbonetos halogenados no ar.

Com o uso de tubos detectores[25] pode ser medida a qualidade e a quantidade de solventes clorados. Os tubos detectores atualmente disponíveis para solventes clorados exibem as respectivas substâncias com diferentes sensibilidades. Ao utilizar tubos detectores deve-se observar as orientações do fabricante para a realização e avaliação da medição.

#### *2.2.3.2 Procedimentos de análise reconhecidos*

Para a medição contínua da quantidade de vapores de solventes, é necessário usar instrumentos mais sofisticados, além de treinamento especial. Esses métodos incluem espectrofotômetros infravermelhos, ou analisadores/ detectores de ionização de chamas.

A determinação qualitativa e quantitativa de solventes clorados é permitida com a aplicação de procedimentos específicos de coleta de amostra e análise. Esses procedimentos padrão são definidos para cada substância (na Alemanha: pasta de trabalho BIA "Messung von Gefahrstoffen" [Medição de substâncias perigosas] http://bia-arbeitsmappedigital.de/. As medições são realizadas por institutos certificados.

### 2.2.4 *Medidas técnicas de proteção*

#### *2.2.4.1 Instalações e procedimentos*

No manuseio de solventes clorados, as instalações e os processos de trabalho deverão ser relizados de tal forma que não sejam liberados vapores que contenham solventes clorados. Se isso não for possível, os vapores precisam ser completamente capturados nos locais onde são gerados ou liberados e depois eliminados sem risco para as pessoas e o meio ambiente. Se a captação completa não for possível deve-se tomar outras medidas adequadas de ventilação. Ao realizar a exaustão deve-se considerar que:

- Vapores de solventes clorados são mais pesados que o ar.
- Vapores de solventes clorados aquecidos podem, num primeiro momento, ser mais leves que o ar, no entanto, ao resfriar, eles descerão novamente.

Caso existam novas técnicas de segurança para um processo de trabalho, e se estas aumentarem sensivelmente a segurança no trabalho, o empregador deverá adotá-las em seus procedimentos (caso sejam exeqüíveis e dentro de um prazo adequado.) O objetivo é manter as emissões de solventes clorados mais baixas possível durante a operação, conforme as técnicas mais atualizadas.

Deverão ser disponibilizados equipamentos técnicos adequados para a coleta de amostras, por exemplo: recipientes de retirada de amostras fechados, válvulas de coleta de amostras sem espaços vazios e que não vazem. Os processos de trabalho deverão ser realizados de tal forma que os funcionários não tenham contato com solventes clorados na pele. É necessário que haja instalações que permitam a lavagem abundante e imediata da pele ou dos olhos se houver contato com o produto.

[25] Mais simples e imediatos para fazer-se medições esporádicas são aqueles que usam dispositivos de leitura direta, como os Tubos Drager e Auer.

#### *2.2.4.2 Espaços de trabalho e estocagem, locais das instalações de solventes clorados*

Espaços nos quais os solventes clorados são manuseados precisam ser ventilados. Se a ventilação natural não for suficiente, será necessária uma ventilação mecânica (o ar retirado precisa ser substituído!). Neste caso deve-se cuidar para que o ar contaminado com solventes clorados não se misture com o ar respirado pelos funcionários.

A evacuação rápida e segura das salas deverá ser assegurada através de um número suficiente de rotas de fuga e saídas bem localizadas e em bom estado de conservação. Ao manusear solventes clorados com limites de explosão, deve-se observar as “Regras para proteção contra explosão“. Os pisos deverão ser resistentes a solventes clorados, e, para melhor limpeza, ser estanques, sem juntas e sem poder de absorção.

Na construção e no equipamento de salas de trabalho e estocagem, deverão ser observadas ainda as exigências das autoridades responsáveis pela gestão de águas. As áreas de trabalho e estocagem deverão ser identificadas.

#### *2.2.4.3 Locais de solda*

Se não houver possibilidade de substituição dos solventes clorados nas atividades de limpeza e desengraxe de peças para solda, é necessário tomar outras medidas de segurança, entre elas:

- Separação espacial das áreas de solda e instalações desengraxantes.
- Não guardar ou utilizar solventes clorados abertos na área de locais de solda.
- Garantir que as peças a serem soldadas estão livres de solventes clorados.
- Garantir uma ventilação suficiente ou exaustão dos locais de trabalho de solda.
- Se for possível, realizar as etapas de trabalho em horários diferentes.

Não realize operações de solda em qualquer área onde possa haver a presença de vapores de solventes. A solda a arco próxima a equipamentos que contém esses solventes deve ser evitada, já que a corrente de ar pode direcionar o vapor para o local da solda. Além disso, não solde qualquer tambor que tenha anteriormente acondicionado um solvente clorado. A concentração de vapor residual no tambor pode estar em um nível inflamável, e provocar uma explosão (veja tabela 1-3, página 13).

#### *2.2.4.4 Guardar, estocar, transportar*

Os solventes deverão ser guardados e estocados observando as respectivas Normas Regulamentadoras, Notas Técnicas e Portarias, de tal forma que o ser humano e o meio ambiente não corram risco e que o mau uso, ou uso incorreto, seja evitado. Os recipientes deverão ser identificados corretamente e estar sempre fechados. Recipientes abertos não são permitidos para o transporte (mesmo dentro da empresa) ou para armazenamento. Os solventes clorados deverão ser guardados ao abrigo da luz e calor para evitar a sua decomposição. Recipientes cuja forma ou identificação possam ser confundidos com alimentos não podem ser usados para guardar e estocar solventes clorados. Os recipientes e as tubulações deverão ser identificados. Materiais adequados para recipientes constam no item 2.2.4.7. Nos locais de trabalho só deverá haver a quantidade necessária de solventes clorados para a realização do trabalho.

Para o transporte de solventes clorados em vias públicas há uma série de disposições de transporte nacionais[26] e internacionais[27]. Detalhes a respeito podems er obtidos no Ministério dos Transportes (MT), no *site*: http://www.transportes.gov.br/

Legislação Transportes Produtos Perigosos: Portaria MT nº 204/1997, de 20/05/1997, publicada em 26/05/1997, atual:

> Resolução ANTT nº 420, de 12/02/2004, publicada em 31/05/2004[28] e Resolução ANTT nº 1644[29], de 26/09/2006, publicada em 03/11/2006: Altera o Anexo à Resolução nº 420, de 12 de fevereiro de 2004, que aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos.

As explicações nos itens 2.2.4.4.1 a 2.2.4.4.6 foram em partes citadas da fonte /8/ e complementadas conforme necessário.

#### 2.2.4.4.1 A importância da rotulagem

Ao transferir um solvente clorado de seu recipiente original, o novo recipiente deverá ser devidamente rotulado, tendo seu conteúdo identificado e contendo as informações relativas à segurança e ao meio ambiente, como na embalagem original. Se os novos recipientes destinarem-se à exportação, o idioma usado no rótulo deverá ser compreensivel a quem irá recebê-los.

Maiores informações veja item 2.2.5.5.

#### 2.2.4.4.2 Armazenagem de tambores

Os solventes clorados são com freqüência entregues em tambores. Na chegada, esses tambores deverão ser estocados em áreas equipadas para contenção de vazamentos ou derramamentos, ou então sobre um reservatório. O sistema deverá ser grande o suficiente para conter todo o volume do material na armazenagem primária. Essas áreas de contenção não deverão possuir saídas no fundo, e devem ser feitas de um material resistente a solventes. Os locais de armazenagem devem também ser cobertos, protegidos da chuva e da luz do sol.

Há normas específicas, tanto locais quanto nacionais, que regem a utilização de materiais resistentes a solventes, e de recipientes a prova de solventes, nos locais de armazenagem. Uma recomendação frequente é, por exemplo, o aço leve pintado, que permite a observadores verificar a integridade da armazenagem. O concreto comum jamais deverá ser usado por si só na construção dos locais de armazenagem, porque os solventes clorados podem infiltrar-se neste material.

**Os tambores contendo solventes clorados devem ser armazenados na posição vertical.**

Entretanto, os tambores em uso ou guarnecidos com válvula de bloqueio podem ser colocados num cavalete horizontal, de modo a permitir a transferência suave do solvente para recipientes menores. Qualquer líquido encontrado em bacias de retenção deverá ser tratado como um resíduo líquido contaminado, salvo fique provado que está isento de solvente.

---

[26] Atinge as normas técnicas da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: ABNT NBR 7500, ABNT NBR 7501, ABNT NBR 7503, ABNT NBR 9735, ABNT NBR 14619, ABNT NBR 13221.

[27] Os dados sobre transporte terrestre podem ser obtidos na Resolução 420/2004, do Ministério dos Transportes. Produtos transportados por via marítima devem conter em suas fichas o código International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG), e, no caso de uso de via aérea, as indicações da International Civil Aviation Organization - Technical Instruction (ICAO -TI) e/ou International Air Transport Association - Dangerous Goods Regulation (IATA - DGR).

[28] http://www.transportes.gov.br/BaseJuridica/ProdutosPerigosos/Resolucao420.zip

[29] http://www.antt.gov.br/resolucoes/02000/resolucao1644_2006.pdf

#### 2.2.4.4.3 Armazenagem a granel

Normalmente os tanques de aço são adequados para a armazenagem de solventes clorados, embora deva-se notar que o acúmulo de umidade no interior dos tanques pode levar a problemas de corrosão. Caso seja exigida uma pureza excepcional do solvente, pode-se usar o aço inoxidável, ou então revestir os tanques com um produto resistente a solventes.

Os equipamentos usados no manuseio, no armazenamento ou no processamento de solventes clorados, incluindo os tanques, as bombas, as linhas, as válvulas, os medidores e outros instrumentos, não devem conter alumínio, magnésio, zinco, ou qualquer liga desses materiais, como o bronze. A possibilidade de reação entre esses metais e o solvente pode causar corrosão, e consequentemente levar à falha dos equipamentos (veja item 2.2.4.7).

#### 2.2.4.4.4 Especificações do tanque

- Verifique se o tanque está limpo, seco e sem ferrugem antes de usá-lo.
- Todos os tanques deverão possuir válvulas de alívio de vácuo, dessecante, e linhas de retorno do vapor em ótimas condições para as operações de transferência.
- Use sistemas de carregamento de tanques com circuito fechado, com uma linha de retorno de vapor situada entre ponto de entrada do produto a granel e os vasos de armazenagem. Aconselha-se também o uso de linha de retorno de vapor para as operações de carregamento dentro do processo.
- Os tanques deverão ser devidamente aterrados para evitar-se o acúmulo de carga estática.

As especificações dos tanques deverão atender a legislação existente. Os solventes clorados possuem um peso específico superior a 1, o que deve refletir-se no projeto do tanque.

#### 2.2.4.4.5 Localização do Tanque

**A instalação de tanques de armazenagem no subsolo não é recomendada, e pode ser ilegal em algumas áreas.**

A infiltração de solventes clorados por meio de vazamentos não detectados pode poluir o solo e o lençol freático, além de gerar altos custos referentes à remoção de resíduos contaminados. Se a armazenagem no subsolo já tiver sido providenciada, recomenda-se a adoção de um sistema de monitoramento e teste dos tanques, que devem ser inspecionados com regularidade.

#### 2.2.4.4.6 Limpeza, reparo e manutenção dos tanques

A limpeza dos tanques deverá ser conduzida por pessoal treinado e familiarizado com os riscos envolvidos, com as devidas precauções de segurança, e com os equipamentos e procedimentos de primeiros socorros pertinentes ao trabalho com solventes clorados.

Todos os equipamentos deverão ser mantidos e conservados de acordo com as recomendações do fabricante. Para evitar-se a perda de solvente em excesso, deve-se providenciar uma manutenção contínua. Como os solventes podem evaporar-se rapidamente, um pequeno vazamento sob pressão pode levar à perda do solvente, sem que se perceba a formação de poças. Um detector de halogêneo pode ser usado para checar as condições de conexões, válvulas, gaxetas das bombas, e qualquer outra parte do sistema.

Certifique-se que toda as conexões foram feitas de material que não sofra o ataque do solvente. É preferível usar fitas de Teflon.

#### *2.2.4.5 Enchimento, manuseio*

Os solventes clorados deverão ser manuseados de tal forma a evitar riscos de contaminação com solventes clorados e seus vapores para os funcionários. Existem recipientes específicos no mercado para o manuseio de solventes clorados. Ao encher e esvaziar instalações e aparelhos, deve-se tomar medidas técnicas que evitem o vazamento de solventes clorados. O perigo para os funcionários pode ser evitado se o produto for bombeado num sistema fechado, usando um sistema de represamento secundário.

As áreas nas quais solventes clorados são manuseados ou transportados deverão ser construídas de tal forma que um possível vazamento não possa alcançar águas superficiais, canalizadas ou o solo. Essas áreas, portanto, deverão ser construídas sem ralo e estanques para hidrocarbonetos halogênicos.

A identificação de pontos de enchimento e envase nos recipientes fixos é necessária.

As explicações nos itens 2.2.4.5.2 e 2.2.4.5.3 baseiam-se na fonte /8/ e foram complementadas conforme necessário.

##### 2.2.4.5.1 Represamento secundário

Para ajudar na prevenção da contaminação do solo e do lençol freático, recomenda-se a utilização de um sistema de represamento secundário, que em alguns países já é uma exigência legal. Consulte sempre as leis locais quanto às exigências, que podem ser mais detalhadas ou mais restritivas do que os procedimentos gerais indicados a seguir.

O sistema de represamento secundário poderá assumir a forma de uma parede dupla, de um dique em torno da área do tanque, ou então de uma vala situada abaixo da área do tanque. O sistema deverá ser projetado especificamente de acordo com os produtos químicos que serão manuseados, e deverá ser feito com materiais resistentes a solventes. Além disso, o sistema deverá ser grande o bastante para conter plenamente o volume de material estocado no sistema de armazenagem primária. Deve-se providenciar a instalação de drenos em um ponto de coleta, os quais devem ser independentes do sistema de drenagem/esgoto para a descarga externa, já existente no site.

##### 2.2.4.5.2 Descarregando solventes a granel

As operações de descarga deverão ser conduzidas apenas em áreas fechadas, ou pelo menos protegidas com materiais resistentes a solventes, além de conduzidas por pessoal devidamente treinado e equipado, presente o tempo todo.

Sempre que um container for descarregado por gravidade, ou por uma bomba, um sistema de linha de vapor poderá ser conectado entre o container de embarque e o tanque de recebimento, para reduzir-se a perda de solventes, que contribuem para a poluição do ar.

O método mais utilizado, e que permite um maior controle, é o descarregamento a partir do fundo do tanque por meio de uma bomba, e não por gravidade. Se não houver bombas no local, e os dispositivos de alívio do tanque possuirem uma capacidade nominal suficientemente alta (verifique a máxima pressão permitida), o conteúdo do tanque poderá ser descarregado por meio de um tubo de imersão dotado de pressão a gás, colocado no topo do tanque. Conecte a linha de gás inerte no topo do tanque usando uma válvula de controle de pressão, e um dispositivo de alívio ajustado para 50% da pressão da válvula de alívio do tanque. O uso de nitrogênio limpo e seco, a uma pressão de 20-30 psig (1.034-1.551 mmHg) é adequado para tal propósito. **O uso da pressão atmosférica não é recomendado, porque a umidade do ar pode contaminar o solvente.**

Outras diretrizes são as seguintes:

- Verifique se o tanque tem a capacidade adequada para receber o produto.
- Ajuste as válvulas de ar e as linhas de retorno do vapor antes de iniciar as operações de bombeamento.
- Ao início da transferência, lave os mangotes com uma pequena quantidade de solvente para limpá-los, e descarte o que sobrar do produto. Após a lavagem, pode-se recolher uma amostra do solvente em um recipiente de vidro (veja item 2.2.4.10).
- Repita a lavagem, se for necessário.
- Ao terminar, recolha todo o solvente drenado pelos mangotes, pelas válvulas, etc., para uso ou descarte.
- **• A transferência direta do produto a granel para tambores NÃO é recomendada.**

O cliente que receber um solvente clorado a granel e desejar transferi-lo para tambores, ou para outro tipo de embalagem pequena, deverá em, primeiro lugar, descarregar o produto para um tanque de armazenagem fixo, e daí tranferí-lo para tambores. Faça com que todo os ajustes necessários e a operação de transferência ocorram em um área protegida por controles de segurança e ambientais, para que se tenha uma ventilação adequada e para evitar derramamentos e contaminação pelo solvente.

Quando não for possível transferir o solvente para um tanque fixo, o equipamento apropriado - incluindo bomba e válvulas - deverá estar devidamente instalado entre o caminhão e a estação de entamboramento. Um sistema de contenção secundário tanto para o caminhão quanto para a estação de entamboramento deverá ser providenciado, seguindo-se todos os demais procedimentos recomendados para a descarga.

#### 2.2.4.5.3 Transferência do local de armazenagem para o local de uso

A maneira mais simples e econômica de transferência é permitir que o solvente escoe diretamente para o local de uso por gravidade. Se o local de uso estiver distante, ou situado em nível mais elevado do que o tanque de armazenagem, recomenda-se a utilização de uma bomba centrífuga e linha de transferência permanentes.

Não tente transferir nem mesmo uma pequena quantidade de solvente do local em que estiver armazenado - seja em tambores ou a granel - para o local desejado por meio de recipientes sem tampa. Se não for possivel a instalação de uma linha permanente, use um tanque móvel com tampa, e pressão interna para movimentar o solvente até o local em que é necessário. Utilize sempre bocais apropriados, e linhas de vazão aprovadas para conectar o tanque móvel à máquina. As linhas de retorno do vapor, desde o local de uso até o tanque de armazenagem irão minimizar as emissões de vapor durante a operação de transferência.

#### 2.2.4.5.4 Transferindo solventes da área de armazenagem

Existem vários métodos para a transferência de solventes clorados do local em que estão armazenados até o local em que serão usados.

Ao bombear o solvente para o fundo do tanque, certifique-se que o ponto de entrada do produto situa-se abaixo do nível do líquido, para minimizar a turbulência e qualquer evaporação desnecessária. Os métodos de transferência incluem o uso da gravidade, de bombas e de tanques portáteis equipados com mecanismos de alívio de pressão.

Todas as linhas, válvulas e bombas deverão ser inspecionadas com regularidade, e adequadamente conservadas.

### *2.2.4.6 Armazenagem de solventes usados*

A armazenagem de solventes usados exige as mesmas precauções utilizadas para produtos novos. É muito importante que os solventes usados e o material residual contendo traços de solventes não sejam acondicionados em recipientes hermeticamente fechados, devido ao perigo de acúmulo de pressão derivado de reações descontroladas, como a reação de partículas metálicas com o tricloroetileno, após os inibidores terem-se esgotado.

### *2.2.4.7 Material / Equipamento relacionado*

Materiais para as instalações e recipientes deverão ser apropriados para o objetivo proposto e resistentes a solventes clorados. Materiais adequados são, por exemplo, **aço inoxidável e vidro**. Plásticos, em geral, são inadequados como material para recipientes, pois normalmente não cumprem determinadas exigências básicas como impermeabilidade para vapor, e não são suficientemente resistentes contra produtos químicos considerando um efeito constante de solventes clorados.

A viabilidade dos materiais deverá ser testada previamente. Maiores informações constam nas tabelas específicas de materiais ou podem ser consultadas através do fornecedor de solventes clorados. Isso também vale para as tubulações e vedações. Como material para **tubulações** que estão sujeitas a solventes clorados pode-se usar, **por exemplo, aço inoxidável**. As conexões entre os respectivos tubos deverão ser soldadas ou realizadas em juntas de flange. Mangas de encaixe e soldas frias não são adequadas para solventes clorados. Para o revestimentos de tubulações e como material de vedação são utilizados plásticos especiais, por exemplo,

- Politetrafluoretileno (PTFE = Teflon®),
- Polifluoretilenopropeno (PFEP) e
- Cautchu fluorado (FKM).

#### 2.2.4.7.1 Tubos

Os tubos devem ser construídos em aço carbono, aço galvanizado, ou aço inoxidável. Para evitar-se falhas nas junções e vazamento do solvente, certifique-se que todas as conexões sejam feitas com material resistente a solventes. É recomendado que as conexões sejam em primeiro lugar soldadas, depois flangeadas e então aparafusadas, de modo a assegurar-se um sistema livre de vazamentos.

Em geral, uma tubulação de aço carbono 40 é suficiente, a não ser que a pureza do produto exija o aço inoxidável. Se as guarnições tiverem que ser aparafusadas, enrole uma fita de Politetrafluoretileno (PTFE) na rosca, para evitar vazamentos.

Remova os óleos de corte e outras sujeiras antes de colocar a tubulação em operação. As seções da linha que puderem ser isoladas por meio de válvulas deverão ser protegidas com válvulas de alívio, caso a pressão ultrapasse a capacidade da linha.

Recomenda-se a instalação de tubos “sifão” nas extremidades das linhas de transporte dos solventes quando o material usado é o aço carbono, para evitar a entrada de ar na linha e com isso ocorrer oxidação.

#### 2.2.4.7.2 Mangote de descarga

Para a descarga dos caminhões-tanque, pode-se usar mangotes de metal flexível sem costura, de duas polegadas de diâmetro, preferivelmente de aço inoxidável. Um mangote com revestimento interno de politetrafluoretileno, encapado com malha metálica (como aço inoxidável ou bronze), é satisfatório.

Não deve-se usar, em hipótese alguma, mangotes entrelaçados tipo espiral, pois poderá ocorrer o vazamento de solvente pela junta. O mangote deverá ser encomendado no comprimento requerido, e com os acessórios já instalados pelo fabricante.

#### 2.2.4.7.3 Bombas

Na escolha de uma bomba, é importante que a alta pressão de vapor do produto seja considerada, o que pode ser feito através do cálculo da capacidade de elevação. Isto aplica-se, em especial, ao cloreto de metileno. As bombas centrífugas, ou de deslocamento positivo, com carcaça de ferro dúctil ou de aço carbono são satisfatórias para a transferência de solventes clorados. As bombas deverão estar equipadas com um eixo de aço inoxidável, e selos mecânicos duplos. Bombas de ferro fundido não são recomendáveis[30].

#### 2.2.4.7.4 Válvulas

As válvulas globo, de porteira, ou de esferas de aço também podem ser usadas. As válvulas de esferas deverão ter uma sede de PTFE, e as globo deverão ter uma sede metálica. Pode-se usar aneis de PTFE, ou de amianto impregnado com PTFE, para engaxetamento da haste.

Para usar a capacidade total de vazão da linha, recomenda-se o uso de válvulas de porteira ou de esferas. Nos casos em que for necessário o estrangulamento, pode-se usar válvulas globo ou de agulhas. Tanto as válvulas de suspensão quanto as oscilantes são satisfatórias, para atuarem como válvulas de prevenção do retro-fluxo. O ferro fundido não é recomendado para a fabricação de válvulas.

#### 2.2.4.7.5 Selos e gaxetas

Os selos e as gaxetas deverão ser feitos de um material resistente a solventes, flexíveis o bastante para aderir à flange, além de elásticos o suficiente para recuperar-se da compressão.

Materiais típicos para tal propósito são a fibra celulósica ou a cortiça impregnadas, as resinas de Viton ou o amianto impregnado com PTFE[31]. As gaxetas de borracha natural, ou de borracha sintética como o neoprene ou Buna N, não devem ser usadas.

#### 2.2.4.7.6 Medidores

Os medidores deverão ser adequados ao uso com o solvente que está sendo manuseado. Informações a esse respeito podem ser obtidas diretamente junto ao fabricante. Os medidores não deverão ter qualquer componente de alumínio, magnésio ou zinco, ou qualquer liga desses materiais.

#### 2.2.4.7.7 Vedação das áreas de estocagem

As áreas para estocar os recipientes com solventes clorados deverão ser estanques e resistentes às substâncias manuseadas em todas as condições de operação, uma vez que os solventes clorados podem vazar em concreto e corroer, ou até mesmo dissolver, materiais sintéticos e outros materiais de construção orgânicos dependendo do tempo que o produto age.

Uma barreira eficiente no concreto só pode ser realizado com uma chapa metálica (aço, etc.). Neste caso, a construção tipo sanduíche (concreto/barreira/concreto) é vantajosa pois também permite a utilização de chapas de aço sem liga. No caso das barreiras de penetração instaladas na superfície deve-se observar o efeito mecânico, a problemática da corrosão, o risco de derrapagem e, possivelmente, os riscos em caso de faíscas.

[30] O ferro fundido não é recomendado. As bombas ou válvulas de ferro fundido são suscetíveis à quebras ou rachaduras, devido au esfôrço mecânico e à mudanças na temperatura. Isto pode levar à vazamento do solvente clorado.

[31] As resinas de Viton não devem ser usadas com o cloreto de metileno.

### *2.2.4.8 Localização das linhas, dos cotovelos e das guarnições*

As linhas, os cotovelos e as guarnições não deverão ser soterradas. As linhas deverão ser facilmente acessíveis à inspeção frequente, de modo que qualquer eventual vazamento possa ser reparado imediatamente. As linhas poderão ser também instaladas em cavaletes, para que se recolha qualquer vazamento do solvente. Se o soterramento das linhas for inevitável, elas deverão ser jaquetadas e dotadas de um sistema de alarme de vazamentos localizado entre a jaqueta e a linha.

### *2.2.4.9 Limpeza*

#### 2.2.4.9.1 Verificação e neutralização de solventes clorados

Com o uso constante dos solventes clorados, especialmente na destilação e recuperação em instalações de carvão ativado, ocorre, com o tempo, uma redução do estabilizador e uma decomposição de solventes clorados, e, nesses casos, o valor de pH costuma cair. Por isso recomenda-se verificar a estabilidade dos solventes clorados medindo o valor de pH na solução aquosa. Para isso podem ser utilizados, por exemplo, equipamentos de medição de pH ou indicadores de cor.

Para a maioria dos solventes clorados estabilizados recomenda-se também verificar a receptibilidade de ácido com um kit de teste do fabricante ou fornecedor. Se o teste indicar uma acidificação da instalação, esta deverá ser drenada e limpa. Para a neutralização pode ser usada uma solução de soda aquosa de 5%.

#### 2.2.4.9.2 Limpeza de metais leves processados com remoção de aparas

Para limpar peças de metais leves e suas ligas processadas por remoção de aparas só podem ser utilizados tetracloroeteno (percloroetileno), tricloroeteno e diclorometano estabilizados.

### *2.2.4.10 Amostragem do solvente*

Como a inspeção visual nem sempre é capaz de detectar a umidade e outros contaminantes, os solventes clorados deverão passar por um processo de amostragem, de acordo com os procedimentos abaixo recomendados:

- Os recipientes para coleta de amostra deverão ser de vidro, estar limpos e secos.
- As tampas deverão ser revestidas com estanho (MAS NÃO ALUMÍNIO), resina Saran[32] polímeros de Teflon, ou outros materiais impermeáveis. Pode-se usar uma tampa plástica, se materiais não voláteis e a cor não forem requisitos específicos, e se a duração da armazenagem for curta.
- Ao receber o produto a granel, deve-se retirar um amostra no topo do tanque antes do bombeamento do produto para o mesmo, fechando-se a tampa do ponto de amostragem imediatamente. Pode-se também retirar uma amostra durante a operação de bombeamento, em um ponto situado na linha, ou então na saída da bomba.
- Ao coletar amostras nos tanques de armazenagem, estas deverão ser retiradas do centro do tanque, distante tanto do fundo quanto das laterais do tanque. Isto pode ser conseguido inserindo-se o dispositivo de amostragem no topo do tanque, ou então na saída de uma bomba de re-circulação.

[32] Marca Registrada da The Dow Chemical Company

#### *2.2.4.11 Proteção contra incêndio e combate ao incêndio, proteção contra explosão*

No tratamento de contaminações deverão ser observados especialmente os aspectos da prevenção de acidentes (veja itens 1.6 e 1.7). Mesmo que os solventes clorados, com poucas exceções, como por exemplo, 1,2-dicloroetileno, sejam considerados líquidos dificilmente inflamáveis, alguns solventes clorados podem formar misturas inflamáveis e explosivas de vapor e ar. A inflamabilidade destas misturas depende da temperatura e da pressão do ar, assim como do teor de solvente. Dependendo do tipo de solvente as misturas são inflamáveis a um percentual de solvente de 7,9 a 22 % (a 20℃ e 760 Torr). Informações mais detalhadas sobre as normas de segurança no manuseio de solventes clorados constam no site da CETESB em:

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp?

(Ficha de Informação de Produto Químico),

por exemplo para dicloroetileno (DCE) veja tabela 2-4.

Um risco elevado de incêndio e explosão também pode ocorrer especialmente se os solventes clorados forem encontrados em misturas com outros poluentes inflamáveis (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos como toluol e xilol). Essas misturas de contaminantes já ocorreram diversas vezes na prática. Além disso, solventes clorados acidificados na decomposição química podem provocar uma reação no contato com aparas ou pó de metal leve, que ocorre mediante a geração de calor e que pode, dependendo da circunstância, causar uma explosão. Os solventes clorados podem reagir ainda de forma explosiva com metais alcalinos, ou alcalinos terrosos com alcalinos fortes como, por exemplo, hidróxido de sódio, potássio cáustico, soda cáustica, cal virgem. No caso de misturas de leite de cal e soda com solventes clorados, também podem ocorrer reações perigosas.

Tabela 2-4: Exemplo da informação no site da CETESB sobre riscos ao fogo de dicloroetileno.

## Manual de Produtos Químicos Perigosos

Consulta Completa de Todos Produtos Químicos Perigosos

**Dicloroetileno**

**MEDIDAS DE SEGURANÇA**

**Medidas preventivas imediatas**
MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO.

**Equipamentos de Proteção Individual (EPI)**
USAR LUVAS, BOTAS E ROUPAS DE POLIETILENO CLORADO, NEOPRENE, POLIURETANO OU VITON E MÁSCARA FACIAL PANORAMA COM FILTRO CONTRA VAPORES ORGÂNICOS.

**RISCOS AO FOGO**

**Ações a serem tomadas quando o produto entra em combustão**
INFLAMÁVEL. EXTINGUIR COM PÓ QUÍMICO SECO, ESPUMA OU DIÓXIDO DE CARBONO. ESFRIAR OS RECIPIENTES EXPOSTOS, COM ÁGUA. O VAPOR PODE EXPLODIR SE A IGNIÇÃO FOR EM ÁREA FECHADA. OS RECIPIENTES PODEM EXPLODIR, NO FOGO.

**Comportamento do produto no fogo**
O VAPOR É MAIS PESADO QUE O AR. ESTE VAPOR PODE SE DESLOCAR A UMA DISTÂNCIA CONSIDERÁVEL E, CASO HAJA CONTATO COM UMA FONTE DE IGNIÇÃO QUALQUER, PODERÁ OCORRER O RETROCESSO DA CHAMA.

**Produtos perigosos da reação de combustão**
PODE FORMAR FUMOS DE FOSGÊNIO E CLORETO DE HIDROGÊNIO, NO FOGO.

**Agentes de extinção que não podem ser usados**
A ÁGUA PODE SER INEFICAZ NO FOGO.

**Limites de inflamabilidade no ar**
Limite Superior: 12,8%
Limite Inferior: 9,7%

**Ponto de fulgor**
2,8 °C

**Temperatura de ignição**
460 °C

**Taxa de queima**
2,6 mm/min

**Taxa de evaporação (éter=1)**
2,5

**NFPA (National Fire Protection Association)**
Perigo de Saúde (Azul): 2
Inflamabilidade (Vermelho): 3
Reatividade (Amarelo): 2

**Combate ao incêndio**

Durante o processo deverá ser observada uma área de risco de incêndio de $5m^2$. No combate ao incêndio deve-se observar que na decomposição de solventes clorados podem ocorrer produtos de decomposição corrosivos e tóxicos (no caso de incêndios pode ser gerado fosfogênio, veja nos itens 1.2.1.4 ”Reatividade” e no item 2.2.6.10 “Dicas para o médico”).

As seguintes medidas de proteção podem ser necessárias em caso de incêndio:

- O combate do incêndio deve ser realizado por profissionais especializados na proteção contra riscos, devidamente treinados e informados sobre os perigos decorrentes da utilização do produto;
- Informação do corpo de bombeiros / da CETESB sobre possíveis produtos de decomposição;
- Usar sempre equipamentos isolantes (equipamento de proteção respiratória isolante de circuito aberto);
- Quando se trabalha muito próximo ao incêndio, deve-se usar roupas de proteção a prova de ácido;
- Proteger a brigada de incêndio no local com cortina d’água;
- Resfriar os recipientes com solventes clorados com água e retira-los da zona de incêndio se possível.

Após o trabalho o equipamento precisa ser limpo.

**Proteção contra explosão**

Os solventes clorados que apresentam faixa de explosão formam misturas de vapor e ar que podem explodir na presença de fontes de ignição suficientemente fortes. Como, na prática, em geral não se pode avaliar se a fonte de ignição é suficiente, deve-se tomar as seguintes medidas de proteção contra explosão:

A): Medidas que impeçam ou limitem a formação de uma atmosfera perigosa e explosiva;

B): Medidas que impeçam a ignição de uma atmosfera perigosa e explosiva;

C): Medidas construtivas que reduzam os efeitos de uma explosão eliminando o perigo.

Se forem necessárias medidas de proteção conforme A), as áreas remanescentes deverão ser divididas em zonas, conforme a freqüência e duração da atmosfera perigosa e explosiva. Nestas zonas só podem ser usados equipamentos e sistemas de proteção adequados para as respectivas zonas.

Para solventes clorados que apresentam uma faixa de explosão, mas não um ponto de fulgor (veja tabela 1-3), também podem ser usados equipamentos e sistemas de proteção adequados para a zona de risco inferior, se não houver circunstâncias específicas que o impeçam.

### 2.2.5 *Medidas de proteção administrativas*

#### *2.2.5.1 Informações gerais*

Para o local de trabalho deverão ser estabelecidas pelo responsável [33] (Comissão Interna de Prevenção de Acidentes - CIPA -) instruções de operação e uma rota de fuga e plano de socorro, se a localização, extensão e o tipo de uso do local de trabalho o exigirem.

Conforme a NR-5, a CIPA (Comissão Interna de Prevenção de Acidentes) tem como objetivo observar as condições de risco nos ambientes de trabalho e solicitar medidas para reduzir, ou até eliminar, os riscos existentes e/ou neutralizar os mesmos, discutir os acidentes ocorridos, encaminhado ao SESMT e ao empregador o resultado da discussão, solicitando medidas que previnam acidentes semelhantes, e, ainda, orientar os demais trabalhadores quanto à Prevenção de Acidentes.

O plano de fuga e socorro deverá ser afixado em um local adequado na área de trabalho. É necessário fazer simulações periódicas de acordo com o plano, de como os funcionários podem fugir ou ser socorridos em caso de perigo ou catástrofe.

Se determinados trabalhos forem terceirizados (empresas terceirizadas) estas empresas deverão ser informadas sobre possíveis riscos (medidas de proteção necessárias deverão ser acordadas e definidas por escrito detalhadamente).

#### *2.2.5.2 Obrigação de cuidados e informação*

Os solventes clorados são substâncias perigosas e como tais deverão constar na Norma para Substâncias Perigosas. Esta deverá conter os seguintes dados:

- Denominação da substância perigosa.
- Informação das propriedades perigosas.
- Quantidade existente na empresa (volume).
- Áreas de trabalho nas quais são manuseados solventes clorados.

A lista deverá estar sempre atualizada.

Deve-se elaborar uma instrução de operação referente à área de trabalho e à substância. Esta deverá conter informações exatas sobre os possíveis riscos para o ser humano e o meio ambiente, assim como as medidas de proteção e regras de comportamento necessárias. A eliminação correta de resíduos perigosos, o comportamento em caso de risco, assim como medidas de primeiros socorros também deverão ser mencionadas. A instrução de operação deverá ser escrita de forma compreensível e afixada em um local adequado na área de trabalho. A instrução de operação deverá ser acessível a qualquer momento pelos colaboradores.

A instrução de operação deverá ser servir de base para a orientação dos funcionários e a informação dos possíveis riscos no manuseio de solventes clorados, assim como as medidas de proteção a serem observadas. As orientações deverão ser realizadas no ato da contratação e depois disso uma vez ao ano, verbalmente, para cada local de trabalho. O conteúdo e a data das instruções deverão ser anotados e confirmados pelos instruídos mediante assinatura. O comprovante sobre a instrução deverá ser guardado por dois anos. Pode ser necessário complementar a instrução mediante uma apresentação prática das medidas no local, assim como o treinamento destas medidas pelos colaboradores com instrutores profissionais. Como exemplo tem-se a colocação de roupas de proteção e de equipamentos respiratórios, com

[33] Comissão Interna de Prevenção de Acidentes - CIPA - tem como objetivo a prevenção de acidentes e doenças decorrentes do trabalho, de modo a tornar compatível permanentemente o trabalho com a preservação da vida e a promoção da saúde do trabalhador.

simulações de acidentes e medidas de combate ao incêndio. Além disso, pode haver necessidade de acordos de trabalho e segurança mais detalhados no local. É também importante controlar o resultado, por exemplo, realizando uma conversa sobre a segurança. Para instalações que precisam de aprovação, que estão sujeitas ao regulamento de avarias, deverão ser tomadas as devidas precauções conforme o tipo e a extensão dos possíveis riscos, para evitar avarias e manter baixos os efeitos de possíveis avarias. Dependendo do tipo de instalação, deverão ser observadas disposições adicionais, como a elaboração de um plano de alarme e proteção contra riscos da empresa, a elaboração e atualização de uma análise de risco e a denominação de um responsável pela limitação dos efeitos de avarias.

#### *2.2.5.3 Manutenção*

Diversos serviços de manutenção, inspeção, revisão e demolição parcial da instalação, aparelhos ou dispositivos nos quais podem ser liberados solventes clorados, necessitam de uma autorização escrita. Trabalhos de manutenção e demolição só podem ser realizados por empresas especializadas.

Trabalhos que precisam ser autorizados por escrito são, por exemplo:

- Trabalhos em recintos e espaços confinados.
- Trabalhos com fogo, ou seja, maçarico, corte, solda, aquecimento, se os riscos de incêndio e explosão não puderem ser excluídos com segurança.

Na autorização deverão ser definidas as medidas de proteção necessárias, por exemplo: esvaziar completamente o equipamento, interromper com segurança as tubulações de alimentação, verificar a existência de possíveis restos de produto, seguir medidas de proteção individual ao abrir recipientes, efetuar a limpeza com meios adequados, medir concentrações e inspecionar periodicamente as instalações de segurança por pessoal especializado, de acordo com a situação da empresa. O funcionamento destas instalações deverá ser verificado conforme necessidade, no mínimo uma vez ao ano. Em caso de extintores de incêndio e instalações de ventilação, a cada dois anos.

#### *2.2.5.4 Trabalhos em ambientes e espaços confinados*

Trabalhos em ambientes, tanques e espaços confinados só deverão ser realizados com autorização escrita, após a definição das respectivas medidas de proteção e após instrução verbal dos funcionários. Os trabalhos só poderão ser iniciados se o supervisor tiver constatado que as medidas estabelecidas foram tomadas.

#### *2.2.5.5 Obrigações de identificação*

O Decreto-Lei n.º 120/92, de 30 de Junho, e a Portaria n.º 1152/97, de 12 de Novembro, e respectivas alterações introduzidas pelo Decreto-Lei n.º 189/99, de 2 de Junho, estabeleceram as regras relativas à classificação, embalagem e rotulagem de preparações perigosas para a saúde humana ou para o ambiente, como forma de assegurar a prevenção dos possíveis riscos da sua utilização. Os solventes clorados são substâncias passíveis de identificação conforme a Norma Regulamentadora - NR Nº 26. Se os solventes clorados e seus compostos forem colocados no mercado, estes deverão ser identificados conforme a NR Nº 26 acima mencionada.

A Norma Regulamentadora - NR Nº 26[34] tem por objetivo fixar as cores que devem ser usadas nos locais de trabalho para prevenção de acidentes, identificando os equipamentos de segurança, delimitando áreas, identificando as canalizações empregadas nas indústrias para a condução de líquidos e gases e advertindo contra riscos.

Informações detalhadas sobre o número ONU (número da Organização das Nações Unidas referente ao produto), o rótulo de risco, o número de risco e a classe / subclasse para o manuseio de solventes clorados constam na internet no site da CETESB em:

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp?

(Ficha de Informação de Produto Químico),

por exemplo para tricloroetileno veja tabela 2-5.

Os empregados devem ser treinados para agir conforme o prescrito nas fichas. A ficha de segurança no Brasil deve ser elaborada de acordo com a norma NBR 14725, elaborada com base na ISO 11014. Os dados contidos em uma FISPQ não são confidenciais. Por isso, informações sobre os componentes podem ser fornecidas de maneira não explícita. Basta que os produtos perigosos e os riscos a eles inerentes sejam indicados. O fornecedor tem o dever de manter as FISPQs sempre atualizadas e tornar disponível ao usuário a edição mais recente. Por sua vez, o usuário é responsável por agir de acordo com as instruções nelas prescritas e por manter os trabalhadores informados quanto aos perigos relevantes no seu local de trabalho.

[34] http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_26.asp

*Tabela 2-5: Exemplo da informação no site da CETESB sobre o número ONU, o rótulo de risco, o número de risco e a classe / subclasse de tricloroetileno.*

| Manual de Produtos Químicos Perigosos<br>Ficha de Informação de Produto Químico | | |
|---|---|---|
| **IDENTIFICAÇÃO** | | |
| **Número ONU** | **Nome do produto** | **Rótulo de risco** |
| 1710 | TRICLOROETILENO |   |
| **Número de risco** 60 | **Classe / Subclasse** 6.1 | |

A identificação de solventes clorados em transportes em vias públicas é regulada em uma série de disposições nacionais e internacionais de tráfego.

Explicações sobre o transporte de produtos perigosos constam em /13/“ (Ministro de Estado dos Transportes). A identificação do transporte de progutos perigosos é realizada conforme a Portaria Nº 204, de 20 de maio de 1997 (e anexo à Portaria Nº 204, de 20 de maio de 1997: “Instruções complementares ao regulamento do transporte terrestre de produtos perigosos”) / Resolução ANTT Nº 420, de 12/02/2004, publicada em 31/05/2004 /13/, por exemplo:

Classe 6 - Substâncias Tóxicas (Venenosas) e Substâncias Infectantes




(Nº 6.1)

Subclasse 6.1, Grupos de Embalagem I e II

Substâncias Tóxicas (Venenosas)

Símbolo (caveira): preto.Fundo: branco.

Número "6" no canto inferior.

#### *2.2.5.6 Higiene*

Medidas de higiene deverão apoiar as medidas técnicas, organizacionais e pessoais, evitando a absorção de solventes clorados, por exemplo, por falta de limpeza no local de trabalho ou por manuseio incorreto de roupas de trabalho e equipamentos de proteção individual sujos.

Para isso deverão ser realizadas, antes dos intervalos e após o trabalho, medidas de limpeza e proteção de pele adequadas. Uma proteção de pele completa pode ser exigida antes, durante, e após a conclusão de trabalhos com solventes clorados, com o uso de produtos específicos para a proteção, limpeza e hidratação da pele.

Roupas de trabalho, roupas de proteção e equipamentos de proteção pessoal contaminados com solventes clorados deverão ser trocados imediatamente, limpos ou eliminados.

**Solventes clorados não podem ser utilizados para a limpeza de pele!**

É proibido fumar quando se trabalha com solventes clorados.

Solventes clorados não podem ser guardados junto com alimentos e bebidas. Os funcionários deverão comer e beber somente nas salas ou áreas previstas para tal.

#### *2.2.5.7 Exames de prevenção da medicina do trabalho*

Apesar das medidas de proteção técnicas, organizacionais e pessoais, não se pode excluir a possibilidade de danos à saúde causados por solventes clorados. Para reconhecer em tempo e prevenir estes danos, são necessários exames preventivos da medicina do trabalho.

Caso os valores máximos para a emissão de solventes clorados não forem observados, ou se outros critérios não forem cumpridos, os funcionários que trabalham no respectivo local precisam se submeter a examines preventivos. Exames posteriores deverão ser realizados regularmente.

A Norma Regulamentadora - NR N° 7 Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional[35] (107.000-2) estabelece a obrigatoriedade de elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitem trabalhadores como empregados, do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional - PCMSO, com o objetivo de promoção e preservação da saúde do conjunto dos seus trabalhadores. Esta NR estabelece os parâmetros mínimos e diretrizes gerais a serem observadas na execução do PCMSO, podendo as mesmas serem ampliadas mediante negociação coletiva de trabalho.

[35] Veja o site do Ministério do Trabalho http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_07.asp

### 2.2.6 *Medidas de proteção individual*

Caso o risco para os funcionários durante o manuseio de solventes clorados não possa ser completamente excluído, é necessário disponibilizar equipamentos de proteção individual adequados, e estes deverão ser mantidos prontos para o uso, higienizados e deverão ser utilizados quando necessário. O equipamento de proteção individual precisa ser aprovado pelo Ministério do Trabalho e Emprego e portar o certificado CA[36] .

Todos os aspectos das medidas de proteção individuais são reguladas pelo

> Ministério do Trabalho e Emprego
> Esplanada dos Ministérios
> Bloco F - CEP: 70059-900
> Brasília – DF
> Telefone: (61) 3317-6000
> http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_06_.pdf[37]

Para os fins de aplicação desta Norma Regulamentadora - NR, considera-se Equipamento de Proteção Individual – EPI, todo dispositivo ou produto, de uso individual utilizado pelo trabalhador, destinado à proteção de riscos que possam ameaçar a segurança e a saúde no trabalho. Entende-se como Equipamento Conjugado de Proteção Individual, todo aquele composto por vários dispositivos, que o fabricante tenha associado contra um ou mais riscos que possam ocorrer simultaneamente e que sejam suscetíveis a ameaçar a segurança e a saúde no trabalho. O equipamento de proteção individual, de fabricação nacional ou importado, só poderá ser posto à venda ou utilizado com a indicação do **Certificado de Aprovação - CA,** expedido pelo órgão nacional competente em matéria de segurança e saúde no trabalho do Ministério do Trabalho e Emprego.

O Ministério do Trabalho atesta a qualidade dos EPI disponíveis no mercado através da emissão do Certificado de Aprovação (C.A.). O fornecimento e a comercialização de EPI sem o C.A. é considerado crime, e, tanto o comerciante quanto o empregador, ficam sujeitos às penalidades previstas em lei;

A lista de fornecedores de EPI veja nos sites do Ministério do Trabalho e Emprego – MTE

> http://www.mte.gov.br/Empregador/segsau/Pesquisa/Default.asp
> http://www.andef.com.br/epi/fornecedores.htm:

Mais informação sobre Segurança e Saúde Humana constam das Fichas de Informação de Produto Químico – FISPQ no site da CETESB: Manual de Produtos Químicos Perigosos (CETESB)

> http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp
> veja para dicloroetileno (DCE) tabela 2-4, página 54.

e a

> FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos **do produtor**.

---

[36] O Certificado de Aprovação é um atestado expedido pelo Ministério do Trabalho e Emprego

[37] e as Portarias de Alteração

#### *2.2.6.1 Proteção respiratória*

Se houver o risco de inalação de solventes clorados, por exemplo, no caso de consertos, trabalhos em ambientes e espaços confinados ou operações descontroladas deverão ser disponibilizados equipamentos de proteção respiratória adequados. Sua disponibilização e uso deverão ocorrer quando os valores limite para o ar forem excedidos. O uso dos EPI's para proteção respiratória e de vestimenta de segurança para proteção de todo o corpo não pode, no entanto, ser uma medida constante. O equipamento de proteção deverá ser guardado fora das áreas de risco, mas permitir fácil acesso para os funcionários.

As seguintes normas e definições do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE) deverão ser observadas:

> "Programa de Proteção Respiratória: Recomendações, Seleção e Uso de Respiradores", Maurício Torloni, Eduardo Algranti et. al.) São Paulo: FUNDACENTRO, 1994; Publicação baseada na "ANSI Z88.2-1992 - American National Standard for Respiratory Protection" e no "Code Federal Regulations, Title 29 1910.1001."

Mais informação constam no *site* da Saúde e Trabalho online:

http://www.saudeetrabalho.com.br/

Apostila "Máscaras e Filtros", João Antonio Munhoz – Químico Industrial:

http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/mascaras-filtros.pdf

Os seguintes equipamentos de proteção respiratória são adequados para o manuseio de solventes clorados:

Equipamentos de proteção respiratória com filtros (o efeito depende da atmosfera do ambiente)

Equipamentos com filtro adequados para *tetracloromehano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroeteno e tetracloroeteno são* equipamentos com filtro de gás, tipo de filtro A, cor de identificação marrom (origem: Europa). Só podem ser usados se toda a concentração de poluentes inclusive essas substâncias for

- para a classe de filtro 1: no máx. 0,1 Vol.-%.
- para a classe de filtro 2: no máx. 0,5 Vol.-%.
- para a classe de filtro 3: no máx. 1 Vol.-%.

e o teor de oxigênio no ar for maior que 17 Vol.-%.

Para diclorometano, triclorometano e cloroetano deverão ser usados filtros de gás, tipo de filtro AX (por exemplo, conforme a DIN EN 371). Na Alemanha por exemplo, valem as concentrações máximas e os períodos de exposição máximos constantes em tabela 2-6 :

*Tabela 2-6:Concentrações máximas para diclorometano, triclorometano e cloroetano para o uso de um filtro de gás, tipo de filtro AX (por exemplo conforme DIN EN 371).*

| | Concentração máxima [ml/m³] | Tempo de exposição máximo [minutos] |
|---|---|---|
| **Diclorometano** | 100 | 40 |
| | 500 | 20 |
| **Triclorometano** | 100 | 40 |
| | 500 | 20 |
| **Cloroetano** | 1000 | 60 |

**Além disso deve-se observar:**

Só podem ser usados filtros AX conforme fornecidos (direto da fábrica). Durante um turno (de no máximo 8 horas) o uso repetido dentro do tempo de exposição máxima é permitido. Uma reutilização além desta não é permitida.

O uso de filtros AX contra

- Clorometano
- Misturas de diclorometano, triclorometano ou cloroetano com outras substâncias de baixa ebulição

ou

- Misturas de diclorometano, triclorometano ou cloroetano com outros compostos orgânicos

não é permitido. Para essas substâncias deverão ser utilizados aparelhos isolantes, uma vez que essas substâncias de baixo ponto de ebulição não são absorvidas suficientemente pelo filtro e processos de desorção são possíveis.

Equipamentos isolantes (o efeito depende da atmosfera do ambiente)

Equipamentos isolantes com mangueiras e de ar comprimido deverão ser usados:

- No caso de concentrações de oxigênio abaixo de 17 %.
- No caso de concentrações mais altas de solventes clorados na atmosfera do ambiente.
- Se houver substâncias de baixo ponto de ebulição ( ≤ 65 °C) na mistura do gás.
- Se não houver conhecimentos sobre as concentrações de poluentes e oxigênio.

#### *2.2.6.2 Proteção dos olhos*

Durante o manuseio com solventes clorados deve-se usar proteção suficiente para olhos. Por exemplo:

- Óculos de segurança com proteção lateral (ou seu equivalente), ou então óculos apropriados para produtos químicos naquelas situações em que o solvente pode respingar (consulte a FISPQ correspondente), eventualmente com lentes corretivas para funcionários que usam óculos (no caso de atividades de monitoramento na empresa e no laboratório).
- Óculos duplos (se houver respingos de líquidos com solventes clorados, por exemplo, para eliminar avarias).

Viseiras só deverão ser utilizadas com óculos com proteção lateral ou óculos duplos (especialmente para trabalhos sobre a cabeça).

Mais informação contém as Fichas de Informação de Produto Químico no o site da CETESB: Manual de Produtos Químicos Perigosos (CETESB)

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp

e a

FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos **do produtor**.

A lista de fornecedores de EPI veja nos sites do Ministério do Trabalho e Emprego – MTE

http://www.mte.gov.br/Empregador/segsau/Pesquisa/Default.asp
http://www.andef.com.br/epi/fornecedores.htm:

#### *2.2.6.3 Proteção das mãos*

Os solventes clorados possuem forte efeito desengordurante sobre a pele. As mãos deverão ser protegidas do contato com solventes clorados através de luvas de proteção contra produtos químicos adequadas. Não deverão ser usadas luvas de proteção de couro ou fibras têxteis.

Em um turno de 8 horas (tempo de ruptura > 8 horas), podem ser usadas, na maioria dos casos, luvas de elastômeros fluoretados (FKM) com uma espessura mínima de 0,4 mm (durante o manuseio de diclorometano as luvas protegem somente contra respingos [contato breve!]).

Para o manuseio de cloroetano líquido recomendamos luvas protetoras contra o frio, no manuseio de clorometano (gás) não há necessidade de luvas.

Vários são os tipos de luvas adequadas à manipulação de solventes clorados. Ao determinar o tipo de luva a ser utilizado, é importante verificar o tipo de solvente que será manipulado, e por quanto tempo as luvas estarão expostas ao produto. Para maiores informações a respeito desse assunto, consulte a tabela 2-7.

Para a proteção contra solventes clorados não são recomendadas luvas de cautchu /látex natural (NR), policloropreno (CPR), cautchu/látex nitrílico (NBR), cautchu butílico (butil) ou cloreto de polivinila (PVC). Não podem ser usadas luvas descartáveis.

- A Fichas de Informação de Produto Químico no o site da CETESB: Manual de Produtos Químicos Perigosos (CETESB) http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp
- A Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos **do produtor**.

A lista de fornecedores de EPI veja nos sites do Ministério do Trabalho e Emprego – MTE

http://www.mte.gov.br/Empregador/segsau/Pesquisa/Default.asp
http://www.andef.com.br/epi/fornecedores.htm:

*Tabela 2-7: Relação entre resistência e permeabilidade de materiais para confecção de luvas – Taxa de Permeabilidade em mg/seg/m² (fonte: /8/ e Organização Pan-Americana da Saúde, 2007, http://www.opas.org.br/opas.cfm).*

| Serviço | Material | Espessura (mm) | Cloreto de Metileno | Tricloro-etileno | Percloro-etileno | 1,1,1-Tri-cloretano |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pesado | Fluoroelas-tomero Viton[1] | 0.15 | 83 (3.8) | > 480 | > 480 | > 480 |
| | Alcool Polivinilico[2] | 0.45 | > 480 | > 480 | > 480 | > 480 |
| | Laminado de EVAL[3] | 0.07 | > 480[4] | > 480[4] | > 480[4] | > 480 |
| Médio | Borracha Butílica | 0.40 | 10 (116) | 4.7 (340) | 80 (149) | 29 (153) |
| | NBR (nitrilo) | 0.34 | < 1 (938) | 9.4 (274)[5] | 211 (4.7) | 17 (47) |
| | Neoprene | 0.48 | < 1 (447) | 4.7 (365) | 12 (163) | 24 (149) |
| Leve | Polietileno | 0.07 | < 1 (70) | < 1 (232) | < 1 (128) | < 1 (25.7) |
| | PVC (Vinil) | 0.10 | < 1[7] | < 1 (169)[6] | < 1 (124)[6] | < 1 (265) |

1: Marca Comercial da E.I.DuPont Nemours, Inc.
2: Solúvel na água. A luva poderá amolecer.
3: Laminado de tres camadas: polietileno (PE/álcool polietileno vinilico (EVAL)/PE.
4: Dados de teste do fabricante: Broste Product Report 6827-hf, "Testes de Permeabilidade da Luva 4H, 1986", Broste Industry, A/S, DK-1415, Copenhague, Dinamarca (1986, 1989 e 1990, e carta de Março de 1991).
5: Resistência ao desgaste significativamente reduzida após o teste.
6: Endurecido após o teste.
7: Desintegra-se.

Considerando as informações do fabricante de luvas, o empregador deverá elaborar uma instrução de operação.

### *2.2.6.4 Roupa protetora e proteção dos pés*

Dependendo da extensão de um possível risco, deverão ser usadas, além das luvas de proteção contra produtos químicos (veja o item 2.2.6.3), proteções dos pés e roupas de proteção contra produtos químicos ou roupas de proteção parcial (avental de proteção em caso de exposição da parte dianteira do corpo ao produto químico) de materiais adequados. Informações sobre os materiais adequados podem ser obtidas com os fabricantes de equipamentos de proteção ou com os fornecedores de solventes clorados e seus compostos. O empregador deverá elaborar uma instrução de operação considerando as informações do fabricante das roupas de proteção. Dicas constam nas "Normas para o uso de roupas de proteção". Deve-se garantir que as substâncias contaminantes não caiam dentro da proteção dos pés. Isso pode ser evitado, por exemplo, com o uso de um avental longo de proteção contra produtos químicos.

Macacões de proteção deverão ser verificados após cada uso, deve-se atentar especialmente para alterações no material.

Equipamentos de segurança adicionais para o pessoal de manutenção:

- Óculos de segurança apropriados para produtos químicos.
- Cintos de segurança e linhas de vida, para ingresso em tanques ou em outros locais fechados ou confinados.
- Máscaras de ar de pressão positiva, dotadas de válvulas de redução e filtros adequados, ou equipamentos autônomos de proteção respiratória, de pressão positiva.

#### *2.2.6.5 Informações gerais*

Todas as pessoas que manuseiam solventes clorados deverão ser informadas sobre medidas de primeiros socorros e sobre o comportamento em casos de acidentes de trabalho.

As instruções de primeiros socorros reconhecidas pelas seguradoras contra acidentes deverão ser afixadas em local adequado dependendo do grau de risco.

No caso de suspeita de problemas de saúde causados por solventes clorados a pessoa deverá sair da área de risco ou ser retirada desta. Os ajudantes deverão tomar medidas de precaução para não entrar em contato com solventes clorados (equipamentos de proteção respiratória, luvas protetoras etc.).

Deve-se buscar imediatamente ajuda médica. O médico deverá ser informado sobre a substância química e as medidas de primeiros socorros já realizadas. Para uma ajuda eficiente é necessária a colaboração entre a empresa, o médico da empresa e o hospital ou pronto socorro.

#### *2.2.6.6 Olhos*

- Lavar os olhos abertos imediatamente com água abundante (protegendo o olho que não está lesado).
- Curativo de proteção estéril.
- Tratamento por oftalmologista.

#### *2.2.6.7 Órgãos respiratórios*

Os seguintes passos deverão ser realizados:

- Retirar o acidentado da área de risco tomando as medidas de precaução necessárias.
- Em caso de parada respiratória, deve-se fazer respiração artificial, de preferência com equipamentos (por exemplo, boca-máscara). Evitar sempre a inalação de solventes clorados.
- No caso de falta de ar, inalar oxigênio.
- Manter o acidentado em repouso, proteger contra perda de calor.
- Tratamento médico.
- Atenção: Em caso de incêndios podem ser gerados entre outros fosfogênio, hidrogênio clorado e cloro, veja item 2.2.4.11.

#### *2.2.6.8 Contato dérmico*

- Retirar imediatamente as roupas contaminadas, inclusive roupas íntimas e sapatos, atentar para a própria segurança.
- Lavar a pele com água abundante, se possível, com polietilenoglicol 400.
- Cobrir as lesões com material estéril.
- Manter o acidentado em repouso, proteger contra perda de calor.
- Tratamento médico.

#### *2.2.6.9 Ingestão*

- Lavar a boca imediatamente com água.
- Tomar muita água em goles pequenos.

- Manter o acidentado em repouso, proteger contra perda de calor.
- Tratamento médico.

#### *2.2.6.10 Dicas para o médico*

- Após a ingestão de solventes, deve-se realizar imediatamente uma lavagem estomacal. Deve-se evitar a inalação (eventualmente intubação).
- Depois deve-se administrar carvão vegetal em água e sulfato de sódio (2 colheres de sopa rasas em ½ L de água).
- Se o paciente estiver agitado deve-se administrar, por exemplo, benzodiazepinas i.v.
- Não pode ser administrada adrenalina ou catecolamina (possibilidade de arritmias!).
- Em caso de incêndios pode ser gerado fosfogênio. Após a inalação de fosfogênio um edema tóxico pulmonar pode ocorrer mesmo após muitas horas!

## *2.3 Emissões, efluentes, eliminação*

### 2.3.1 *Emissões pelo ar*

Como fontes de emissões podem ser citadas:

- Instalações de exaustão (ar de exaustão das instalações, ventilação de ambientes, instalações de vácuo).
- Manipulação com solventes clorados voláteis ou resíduos de solventes clorados voláteis.
- Trabalhos de manutenção e consertos.
- Emissões difusas (retirada e armazenamento de produtos para tratamento ou limpeza, vazamentos, passagem e tratamento de produtos têxteis, couros e peles, armazenamento de solventes clorados voláteis, seus preparados e resíduos que contém solventes clorados voláteis) .

### 2.3.2 *Emissões em efluentes*

Como fontes de emissões podem ser citadas:

- Água de contato
- Água de refrigeração
- Água condensada

### 2.3.3 *Eliminação*

**Recuperação e eliminação** (por exemplo: lodos de filtros, resíduos de agentes de absorção).

Uma vez que a estabilização de tetracloroeteno, assim como de outros solventes clorados estabilizados, pode ser perdida na reação com alguma sujeira ou na destilação, e no tratamento do ar de exaustão (absorção e posterior desorção), os solventes clorados estabilizados não podem mais ser usados para o tratamento de metais, especialmente metais leves e suas ligas, sem o controle por profissionais. Em caso de dúvida deve-se consultar o fabricante ou fornecedor.

Os resíduos da destilação, e a água contaminada com solventes clorados devem ser descartados por uma empresa autorizada, ou então em usina para tratamento especial de resíduos.

Jamais descarte os resíduos despejando-os sobre o solo, no esgoto ou em uma fossa séptica. Jamais descarte os resíduos por soterramento. Esta prática é ilegal. Além disso, não se deve misturar resíduos de solventes diferentes, mesmo para descarte. Isso torna a recuperação ou reciclagem impraticável, além do que, em alguns países a mistura é ilegal. Esteja certo estar ciente de toda a legislação existente, antes de descartar solventes clorados.

# 3 Processos de limpeza, alternativas e possibilidades de substituição

Os solventes clorados, no passado, foram usados preferencialmente em áreas nas quais outros processos (processos aquosos, aplicação a quente) não eram usados devido ao seu alto consumo de energia e seus custos, mas também devido ao manuseio complicado.

Em meados da década de noventa, as superfícies de componentes eram limpas quase que exclusivamente com solventes clorados e sistemas aquosos. Devido à problemática ambiental, a quantidade das instalações de limpeza com solventes clorados foi sensivelmente reduzida, apesar dos fornecedores das instalações e dos solventes terem correspondido às exigências com instalações melhoradas [38] e concepções para o abastecimento e a eliminação. Para a principal área de aplicação, o tratamento de superfícies e desengraxamento de metal, foram desenvolvidos procedimentos aquosos que podem ser aplicados na área de temperatura normal e cujos resíduos são degradáveis após um tratamento prévio. Mas também o uso de hidrocarbonetos não halogenados está se disseminando. Antes de introduzir novos substitutos, seus efeitos ambientais deverão ser verificados detalhadamente.

Um estudo realizado pela secretaria ambiental da Alemanha, que testou de 1992 a 1994 a conversão de instalações que usam solventes clorados na limpeza industrial de superfícies de metal (todos os setores relevantes, todos os tamanhos de empresas) para instalações aquosas (com uma participação de 2/3) ou para a limpeza com hidrocarbonetos (participação de 1/3), analisou em uma comparação (/20/) os consumos de material e energia, as emissões e resíduos, assim como os custos para limpeza na forma anterior com os solventes clorados e os novos processos de substituição em tarefas de limpeza idênticas (o mesmo produto a ser limpo, a mesma carga de óleo). Também foi considerada, além da operação da instalação, a eliminação dos resíduos (reciclagem e circuito de solventes; tratamento de efluentes; reutilização de resíduos e outros).

O resultado do estudo mostrou uma sensível melhora do impacto ambiental no uso de processos de limpeza alternativos. As emissões de solventes, antigamente bastante altas, foram substiuídas por emissões e resíduos em uma quantidade bastante reduzida e – nos processos de substituição aquosos e hidrocarbonetos - menos problemáticos. Essa redução de poluição que, no caso da limpeza aquosa, representa mais uma transferência da carga para a área de efluentes, gera, no entanto, maior consumo de energia. Ao contrário do que se acredita, os processos de substituição são em geral mais econômicos do que a limpeza com solventes clorados. A conversão para a limpeza aquosa é a principal opção na substituição de solventes clorados, todavia, os solventes a base de hidrocarbonetos tornaram-se mais importantes. Segundo informações dos fabricantes de instalações de limpeza, 97 % dos processos de limpeza poderão ser substituídos por processos de hidrocarbonetos ou álcoois modificados.

As explicações nos itens 3.1 e 3.2 foram em partes citadas das fontes /16/, /17/, /18/ e /19/ e complementadas conforme necessário.

## *3.1 Processos de limpeza*

A gama dos métodos de limpeza varia desde a limpeza por jato dirigido e imersão, desengraxe a vapor, limpeza por fluxo e ultrassom até a limpeza a seco e a limpeza com ar e vapor. A combinação dos diversos processos de limpeza proporciona qualquer grau de limpeza exigido.

[38] Em julho de 2006 foi colocada em operação a maior instalação de limpeza e desengraxamento do mundo para o uso de percloroetileno a vácuo no norte da Itália (volume total de enchimento de 65.000 litros de solventes para a limpeza de trocadores de calor, por exemplo, para instalações de ar condicionado e frigoríficas industriais).

### 3.1.1 *Limpeza por jato dirigido*

A limpeza é geralmente realizada com um agente de limpeza aquoso, freqüentemente um produto alcalino. O agente é aplicado com alta pressão – na limpeza geral a pressão de trabalho fica entre 6 e 8 bar, na limpeza direcionada com 20 e 25 bar – por bocais sobre a superfície a ser limpa. As contaminações são em partes dissolvidas ou emulgadas com o efeito químico do agente e em partes lavadas com a alta energia cinética do jato.

Importante para a qualidade do resultado do processo de jateamento são o formato e a disposição dos bocais e a pressão do jato. Para garantir uma limpeza uniforme de todas as superfícies das peças, pode ser necessário movimentar a peça e/ou os bocais. Isso muitas vezes é feito com uma roda com compartimentos.

### 3.1.2 *Limpeza por imersão*

Peças com geometrias complexas normalmente são limpas em processo de imersão. Ao contrário da limpeza por jateamento, realizada especialmente com produtos de limpeza aquosos, a limpeza por imersão é realizada com solventes. Ao introduzir a peça no banho de limpeza, as sujeiras aderentes são limpas especialmente com o efeito químico do agente. Para aumentar o efeito, a peça pode ser girada ou balançada durante o banho. Dependendo da aplicação, a limpeza pode ser complementada por lavagens a fluxo e a ultrassom.

### 3.1.3 *Desengraxe a vapor*

O desengraxe a vapor é realizado numa lavadora de hidrocarbonetos ou solventes clorados (limpeza com vapor de solventes). Pode ser usada para retirar óleos, graxas, emulsões etc. de componentes menos sujos. O solvente é aquecido até o ponto de ebulição e o vapor gerado é conduzido até o componente a ser limpo. A diferença de temperatura entre o vapor quente e o componente frio provoca a condensação do solvente na superfície da peça, gerando um efeito de lavagem com solvente condensado puro.

### 3.1.4 *Lavagem a fluxo (IFW)*

No caso da lavagem a fluxo a peça é inundada com o agente de limpeza, e em geral, girada. Ao mesmo tempo, um fluxo de vazão provoca fortes correntezas e turbulências. Essas turbulências envolvem a peça retirando especialmente restos de partículas de furos cegos, espaços ocos e depressões. Uma grande vantagem desse processo de limpeza é a sua diversidade. Como não há necessidade de um sistema de bocais direcionado especialmente para a peça é possível obter altos graus de limpeza em peças de diferentes forma e geometrias.

### 3.1.5 *Limpeza a ultrassom*

Com o processo de limpeza a ultrassom pode-se obter os melhores graus de limpeza. As ondas podem ser usadas, por exemplo, em componentes elétricos e eletrônicos, assim como antes do processamento galvânico.

As peças a serem limpas são submetidas ao ultrassom em um meio de limpeza adequado, sendo que o gerador das oscilações pode ser colocado na parede lateral ou no fundo do banho. O efeito de limpeza das ondas de ultrassom baseia-se no efeito de cavitação: as oscilações provocam no líquido de ultrassom pequenos espaços ocos que logo se colabam. Assim são geradas correntezas e turbulências fortes que praticamente “explodem” partículas de sujeira existentes no produto a ser limpo. Para o resultado da limpeza vale: quanto menor a freqüência, maior a bolha de cavitação e a energia liberada.

### 3.1.6 *Limpeza a seco*

O meio de limpeza na lavagem a seco é o ar comprimido gerado no sistema de limpeza. Esse é conduzido com um fluxo de volume de ar máximo (>800 km/h) e alta velocidade sobre a peça a ser limpa. Dessa forma, resíduos de processamento e aparas podem ser limpas de forma eficiente. O ar do processo é conduzido continuamente com sistemas de tratamento em um circuito. Para cumprir as maiores exigências em relação à limpeza, sistemas de lavagem a seco podem ser facilmente combinados com sistema de limpeza a vapor.

### 3.1.7 *Limpeza de ar e vapor*

O sistema inovador Vapour Air Clean System (VAC, limpeza com vapor e ar)[39] é utilizado para a limpeza antes e depois de processos mais sensíveis como a solda a laser, no qual contaminações por filmes ou partículas são inadmissíveis. VAC elimina resíduos de partículas e óleos de forma tão confiável que cumpre as mais rígidas exigências de limpeza em quase todas as aplicações de alta tecnologia. Em um módulo VAC o vapor é introduzido com alta pressão por um sistema de bocais na câmara de operações. Para a limpeza, o sistema de bocais passa pela peça imóvel, ou, o componente é movimentado pela caixa de bocais estacionada. Em ambos os casos o vapor quente provoca fortes turbulências na superfície da peça, que eliminam as sujeiras sem resíduos. Durante o processo de limpeza uma bomba gera um vácuo na área inferior da câmara de operações. Com esse vácuo, o vapor e o ar contaminados são aspirados. O ar aspirado é limpo em um sistema de tratamento integrado e retorna ao circuito de processo para secar as peças. A eficiência de limpeza do sistema VAC torna esse meio de limpeza uma solução otimizada para etapas de produção críticas como o revestimento com plasma e a soldagem a laser.

### 3.1.8 *Processos especiais*

Além dos processos acima descritos para a limpeza de superfícies, há outras tecnologias inovadoras que, em partes, ainda estão em desenvolvimento e podem realizar algumas tarefas de limpeza sem prejudicar o meio-ambiente. Aqui, podemos citar a limpeza com plasma e a limpeza com dióxido de carbono (veja itens 3.2.3.1 “Limpeza com plasma” e 3.2.3.2 “A limpeza com dióxido de carbono hipercrítico ou comprimido”.

## *3.2 Agentes de limpeza, possibilidades de substituição, substitutos para solventes clorados*

Já há algum tempo têm-se procurado – inclusive devido à grande quantidade de acidentes envolvendo solventes clorados – cada vez mais produtos de substituição. Para a principal área de aplicação - o tratamento de superfície e como desengraxante de metal - foram desenvolvidos processos aquosos que podem ser usados na área normal de temperatura e cujas substâncias residuais são degradáveis após um respectivo tratamento prévio. As possibilidades de substituição para as áreas atuais de aplicação de solventes, assim como as suas vantagens e desvantagens constam na tabela 3-1 (fonte: /7/[40]).

[39] Desenvolvido pela Dürr Ecoclean GmbH, 70794 Filderstadt, Alemanha

[40] em partes corrigido (proibição de diversos compostos conforme o protocolo de Montreal, 01/01/1989)

*Tabela 3-1: Possibilidades de substituição para áreas de aplicação de solventes clorados e suas vantagens e desvantagens.*

| Setor de Aplicação | Tecnologia alternativa | Vantagens em relação a processos com solventes clorados | Desvantagens em relação a processos com solventes clorados |
|---|---|---|---|
| **Desengraxe de metais** | • **Processo aquoso** | • Não há emissão de solventes<br>• Tecnologia de instalação relativamente simples<br>• Peças podem ser molhadas com água<br>• Possibilidade de galvanização<br>• Sem exaustão | • Poluição da água ou tratamento caro da água<br>• Secagem das peças com alto gasto de energia<br>• Gasto relativamente alto de produtos químicos<br>• Não há recuperação do agente de limpeza<br>• Não é aplicável para todos os metais |
| | • **Petróleo**<br>• **Querosene**<br>• **Benzina (benzina de teste)**<br>• **Álcool**<br>• **outros solventes orgânicos sem halogênio, por exemplo, álcoois substituídos, éster / ésteres de óleos vegetais, N-metilpirolidona** | • Alta estabilidade química<br>• Redução do potencial de risco (entre outros segurança no trabalho) | • Risco de incêndio e explosão<br>• Instalações em versão protegida contra explosão<br>• Possível contaminação de de águas subterrâneas<br>• Agente limpante a frio: recuperação por destilação problemática<br><br>As desvantagens técnicas de limpadores de hidrocarbonetos são:<br>• Inflamabilidade,<br>• Baixos pontos de ebulição e fulgor em conjunto com as disposições de segurança necessárias e<br>• Em partes má secagem das peças limpas |

### 3.2.1 *Uso de solventes orgânicos*

A limpeza com solventes pode ser dividida em três grupos de substâncias:

- Solventes clorados.
- Solventes de hidrocarbonetos (solventes de hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos não halogenados), que podem ser distinguidos entre hidrocarbonetos voláteis e hidrocarbonetos de alta ebulição.
- Solventes que contém oxigênios (solventes oxigenados).

As vantagens e desvantagens específicas do processo dos meios de limpeza estão representados na tabela 3-2 .

*Tabela 3-2: Vantagens e desvantagens dos agentes de limpeza.*

| |
|---|
| <u>Solventes clorados:</u><br>• Bom efeito de limpeza<br>• Volatilidade rápida<br>• Não inflamáveis<br>• Desvantagens: danos para a saúde e o meio-ambiente |
| <u>Hidrocarbonetos não halogenados:</u><br>• Adequado como agente de limpeza para uma grande quantidade de contaminações<br>• Desvantagem: inflamável, volátil, danos para a saúde e o meio-ambiente |
| <u>Sistemas de limpeza aquosos:</u><br>• Bom efeito de limpeza<br>• Desvantagem: efeito altamente corrosivo e agressivo de agentes alcalinos e ácidos, risco para a pele e mucosas |
| <u>Ésteres de óleos vegetais:</u><br>• Efeito de limpeza comparável com o efeito de hidrocarbonetos não-halogenados<br>• Melhor tolerância na pele em comparação com solventes orgânicos<br>• Boa tolerância para a saúde e o meio-ambiente<br>• Redução da poluição de ar<br>• Melhor biodegradabilidade<br>• Matérias primas renováveis<br>• Desvantagem: Ésteres de óleos vegetais não evaporam e deixam um filme sobre a peça |
| <u>Limpeza com plasma[41]:</u><br>• Não é problemático em relação à inflamabilidade, volatilidade, danos para a saúde e o meio-ambiente, praticamente não há resíduos<br>• Desvantagens: Somente em fortes contaminações com óleo/ graxa efeito reduzido de limpeza / não aplicável |
| <u>Limpeza com plasma:</u><br>• Bom efeito de limpeza (como solventes clorados), mas sem problema em relação à inflamabilidade, volatilidade, danos para a saúde e o meio-ambiente, praticamente não há resíduos<br>• Desvantagem: Instalações caras, aplicação limitada (exige a resistência à pressão das peças a serem limpadas) |

41 maiores informaçoes em http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/comparison_chart.html

#### *3.2.1.1 Uso de hidrocarbonetos clorados*

A limpeza com solventes clorados, em geral, tetracloroeteno, tricloroeteno[42] e diclorometano, faz parte dos procedimentos clássicos na limpeza de peças industriais. Seu sucesso baseia-se nas seguintes propriedades:

- Excelente poder desengraxante
- Baixa tensão superficial
- Secagem rápida das peças
- Sem ponto de fulgor

Em contrapartida às vantagens mencionadas da limpeza com solventes clorados, existem muitas desvantagens devido à periculosidade para o ambiente e o ser humano. Assim, as emissões de solventes halogenizados na atmosfera, na água subterrânea, assim como sua toxicidade são consideradas críticas. Isso levou à aprovação de uma legislação ambiental mais rígida para o uso de solventes clorados e as respectivas instalações. Com as normas legais é possível alcançar um alto padrão de proteção ambiental na operação correta, o que causa altos custos de investimento e operações.

A comprovação de risco para a saúde ou de efeitos negativos para o meio-ambiente devido ao uso de hidrocarbonetos halogenizados podem provocar a proibição de seu uso. A atual regeneração e recuperação dos hidrocarbonetos halogenados também deverá ser observada de forma crítica, uma vez que não é a quantidade total das substâncias vendidas no tratamento de superfície que será reintroduzida no circuito. Uma grande parte é exportada para a aplicação em outras tarefas, o que provoca as denominadas emissões secundárias não controladas.

Com as exigências legais e uma alteração da consciência ambiental, a demanda por solventes clorados e hidrocarbonetos passa, cada vez mais, para solventes oxigenados e "naturais". As medidas de política ambiental tomadas mostram que esse processo gerou a redução das vendas de solventes clorados (veja figura 1). Uma vez que atualmente não podemos abrir mão de algumas aplicações de solventes clorados no tratamento de superfícies, deverá ser um objetivo para o futuro substituir o uso destes por outros solventes otimizados e recém desenvolvidos.

O mais recente desenvolvimento técnico e de segurança do trabalho estabelece que a limpeza seja realizada em instalações fechadas. Com a tecnologia do deslocamento do volume de ar de processo (PLV), temos um sistema bastante eficiente e sem impactos ao meio-ambiente para a operação de instalações de limpeza com solventes clorados completamente livres de emissões, sem filtro de carvão ativado. Oferece diversas vantagens ao usuário:

- Economias nos custos operacionais.
- Baixo consumo de estabilizadores para o solvente.
- Não há interrupções causadas pela instalação.

Devido ao dimensionamento para um processo de várias etapas – limpeza, lavagem, desengraxe a vapor e secagem – este também cumpre tarefas na limpeza fina e finíssima.

[42] Tricloroetileno é considerado cancerígeno desde 2002 e precisa ser substituído

#### *3.2.1.2 Uso de hidrocarbonetos (hidrocarbonetos não halogenados ou hidrocarbonetos)*

Quando se fala em solventes não-halogenados na limpeza de peças é geralmente usado o termo hidrocarbonetos (o grupo de hidrocarbonetos abrange misturas de compostos não-polares). Esse conceito abrange, além dos hidrocarbonetos propriamente ditos, ainda outros solventes não-halogenizados, alcoóis e misturas modificadas com diversos componentes. Uma capacidade otimizada de limpeza, boa tolerância ambiental e baixos custos operacionais o tornam uma alternativa interessante para os solventes clorados.

Solventes não halogenados são muito menos agressivos ao meio-ambiente e menos insalubres do que solventes clorados. Dissolvem graxas melhor que agentes aquosos. Esses hidrocarbonetos são inflamáveis e freqüentemente apresentam um ponto de fulgor acima de 55℃ (por isso fazem parte dos líquidos inflamáveis). Medidas de proteção contra explosão não são necessárias se o solvente for aplicado a temperaturas de, no máximo, 15℃ abaixo do ponto de fulgor, ou, em caso de temperaturas mais altas, o risco de explosão for excluído com o respectivo vácuo. As instalações de uma câmara são dimensionadas para um processo de limpeza de várias etapas - limpeza, enxágüe, desengraxante a vapor e secagem a vácuo.

São utilizados:

- Terpenos.
- Agentes aromáticos.
- Alifáticos:
  - Benzina especial
  - Benzina de limpeza (benzina de teste)
  - Subtâncias de alta ebulição

Como desvantagens técnicas da limpeza com hidrocarbonetos deverão ser mencionados os seguintes pontos:

- A inflamabilidade.
- Os baixos pontos de ebulição e fulgor em conjunto com os dispositivos de segurança necessários.
- A secagem difícil peças limpas.

Na Europa aplica-se o seguinte padrão técnico: A diretriz VOC estabelece limites de emissões que só podem ser alcançadas na operação em lavadoras fechadas e também podem ser monitoradas.

Uma vez que os solventes utilizados são produtos de refinaria, sua composição e suas propriedades variam. Como compostos orgânicos voláteis (VOC) eles são também responsáveis pela formação de ozônio próximo ao solo, que em maiores concentrações, pode causar danos à saúde do ser humano e comprometer o crescimento das plantas.

#### *3.2.1.3 Ésteres técnicos com base em óleos vegetais*

Uma alternativa para os produtos de limpeza com solventes são os ésteres técnicos com base em óleos vegetais (óleo de colza, coco, soja ou girassol). Para a fabricação de ésteres de óleos vegetais são necessários dois componentes básicos: óleo vegetal e álcool. Somente a seleção e combinação destas substâncias gera um composto adequado para a limpeza de metal. Éster metílico de colza ("Biodiesel") e éster de coco são, no momento, na Europa, dominantes para aplicações técnicas.

No âmbito dos diversos projetos na UE[43] esses agentes de limpeza alternativos foram testados no período de 1997 a 2000, em mais de 100 empresas da área de metal, comprovando a utilidade prática dos ésteres de óleos vegetais como substitutos para solventes voláteis na manutenção e na remoção de revestimentos para conservação.

Os participantes dos projetos recomendam a substituição dos produtos de limpeza voláteis e muito voláteis (ponto de fulgor abaixo de 22℃ a 55℃), como produtos de limpeza com base em ésteres de óleos vegetais ou ésteres de óleos vegetais puros. Produtos de limpeza voláteis (ponto de fulgor até 100℃) só deverão ser usados limitadamente, após a constatação da necessidade técnica.

#### *3.2.1.4 Uso de solventes oxigenados ou que contém oxigênio*

Limpadores do grupo de hidrocarbonetos que contém oxigênio (solventes oxigenados) possuem, via de regra, uma molécula polar e uma não polar e são utilizados, se, além das sujeiras não polares, ainda ocorrerem sujeiras polares. Devido à sua fácil inflamabilidade eles fazem parte dos líquidos inflamáveis[44]. Na técnica de processamento de superfícies, estes líquidos inflamáveis são usados muito raramente. Estes têm a vantagem da secagem rápida do álcool ou da cetona, e a desvantagem do baixo ponto de fulgor, que exige uma técnica de instalação especial. Ésteres oferecem um poder de dissolução melhor, mas são facilmente dissociados por água na presença de bases ou ácidos. Solventes que contém oxigênio são utilizados somente em baixas quantidades na indústria ótica e na mecânica fina, mas valem ser mencionados aqui. São usados:

- Álcoois
- Aldeídas
- Cetonas
- Ésteres
- Éter

[43] entre outros o projeto LIFE « Limpeza de metáis com ésteres de ácidos graxos para a redução de emissões de VOC »

[44] substâncias com ponto de fulgor que a 35 ℃ não são sólidos nem pastosos e possuem a 50 ℃ uma pressão de vapor de 3 bar ou menos

### 3.2.2 *Sistemas de limpeza aquosos*

Para tarefas de limpeza de superfícies hoje são utilizados preferencialmente sistemas de limpeza aquosos[45]. Sistemas de limpezas aquosos hoje já podem cumprir quase todas as tarefas de limpeza. No entanto, não podem ser usados tão amplamente como solventes orgânicos e, por isso, deverão ser adaptados ao processo específico. Isso se refere à técnica de instalações e a química de limpeza. Via de regra, há a necessidade de ensaios prévios para garantir uma combinação confiável entre o produto químico de limpeza e a técnica de procedimento.

Do ponto de vista da técnica de processos, há uma série de possibilidades para reduzir o consumo de produtos de limpeza e água, assim como melhorar o efeito da limpeza. Essa medida também reduz as despesas de tratamento de esgotos.

Para o melhor uso dos produtos químicos e para reduzir o consumo de água, os banhos de lavagem e enxágüe são alocados em cascata. O líquido de lavagem e os enxágües são retornados contra o fluxo de produtos. Com filtros e outras técnicas de limpeza os poluentes podem ser eliminados dos banhos. O banho VE (VE, água dessalinizada) muitas vezes é utilizada para a limpeza final, evitando calcificações (manchas) na peça.

### 3.2.3 *Outros agentes de limpeza*

#### *3.2.3.1 Limpeza com plasma*

Essa técnica[46] é aplicada, por exemplo, para peças repuxadas a fundo e punçadas, contaminadas por lubrificantes de trefilação. O processo já está tecnicamente desenvolvido e é utilizado tanto para aplicações de pequeno porte como também em instalações técnicas de grande porte, com algumas toneladas de vazão por hora. Para a limpeza de superfícies são utilizados plasmas de baixa pressão (temperaturas de 20 a 120° C). Estes são gerados mediante a aplicação de campos eletromagnéticos de alta freqüência (de mega a gigahertz) de gases de processo em uma câmara de processo com vácuo a pressões de aproximadamente 0,01 a 0,54 mbar. Como gases de processo são usados na maior parte gases inertes para o meio ambiente, como oxigênio, nitrogênio, árgon, hélio ou hidrogênio ou suas misturas.

Adicionando oxigênio, ou pequenas quantidades de um gás nobre/ de mistura de oxigênio, as contaminações orgânicas oxidam formando dióxido de carbono e água. Contaminações não orgânicas podem ser eliminadas em partes por redução.

As vantagens do processo de limpeza com plasma são: o processo é realizado a seco, são gerados produtos de reação gasosos e não há necessidade do processo de secagem com alto consumo de energia. Além disso, pode ser aplicado para peças com geometrias complicadas e as superfícies são ativadas para revestimentos posteriores, outro argumento a favor desse processo de limpeza. Por isso, ele é usado primordialmente para a limpeza posterior ou limpeza fina após outros processos de limpeza anteriores, com o objetivo de preparar as superfícies para processos de tratamento e revestimento específicos que não permitem sujeira residual.

O processo é basicamente livre de resíduos. São emitidas somente as sujeiras orgânicas decompostas para $CO_2$.

#### *3.2.3.2 A limpeza com dióxido de carbono hipercrítico ou comprimido*

A limpeza com dióxido de carbono comprimido é um novo método a ser desenvolvido que possivelmente substituirá os agentes de limpeza convencionais problemáticos. A principal

[45] Um desengraxamento biológico é um sistema de limpeza aquoso no qual os óleos e as graxas introduzidos são constantemente eliminados do sistema por degradação biológica. Soluções desengraxantes biológicas consistem de agentes de limpeza emulsificantes levemente alcalinos.

[46] Maiores informações em: http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/cleaning.html

vantagem desse processo consiste no uso do dióxido de carbono não tóxico, não inflamável e facilmente disponível que pode ser conduzido no circuito e facilmente regenerado.

Nessa tecnologia de limpeza é utilizado o gás dióxido de carbono $CO_2$ com alta pressão. Dessa forma são obtidas as propriedades de um bom solvente, semelhantes aos solventes clorados. O $CO_2$ atinge o poder de dissolução necessário para substâncias orgânicas como graxas e óleos a uma pressão acima de 100 bar, podendo ser controlada com a variação de pressão e temperatura. Assim, a limpeza ocorre com alta pressão, depois é realizada em menor pressão a regeneração do solvente dióxido de carbono mediante separação das substâncias limpas.

A maior desvantagem é a pressão necessária para esse procedimento. Isso exige o uso de uma técnica de instalação cara e pressupõe que o produto a ser limpo seja altamente resistente à pressão. Os motivos mencionados limitam a aplicabilidade dessa tecnologia. O processo, ainda em desenvolvimento, é, mesmo assim, adequado para a realização de determinadas tarefas com menos impactos ao meio ambiente. Sua aplicabilidade prática, e sua aceitação no mercado de tecnologias de limpeza ainda precisam ser comprovadas.

### *3.3 Conclusão e previsão*

Consultas com os fabricantes de instalações de limpeza (situação em 09/2007), confirmam que as empresas utilizam com mais freqüência o processo aquoso. Um motivo para isso é que os processos aquosos apresentam poucos riscos, boa capacidade de limpeza e são mais econômicos do que os procedimentos que usam solventes com hidrocarbonetos halogenizados e acarretam em grandes exigências à operação das instalações. Também a comparação no balanço ecológico dos processos descritos apresentam vantagens do processo aquoso. Isso confirma o desenvolvimento na direção correta das tecnologias de limpeza. Mesmo assim, os processos de limpeza aquosa ainta têm potencial de melhora ambiental e econômica. Esses aspectos são analisados mais detalhadamente em /18/, sistematizando o processo, apresentando fluxos de substâncias e energias, e observando tecnologias em potencial para melhorias (incluindo a consideração ambiental do processo).

# 4 Bases científicas para o comportamento de solventes clorados no solo

As explicações dos itens 4.1 a 4.6 foram em partes citadas das fontes /5/, /7/ e /8/ e complementadas conforme necessário.

## *4.1 Propriedades específicas físicas e químicas*

Os índices físicos e químicos dos solventes clorados constam na tabela 4-1 (fonte /8/). Para a avaliação do comportamento de expansão dos solventes clorados no solo é importante o conhecimento das seguintes propriedades:

- Os solventes clorados são mais pesados que água, sua densidade oscila conforme a substância, entre 1.300 kg/m³ e 1.600 kg/m³ (a água possui uma densidade de 1.000 kg/m³); Por isso, os solventes clorados podem atravessar o aqüífero na direção vertical, podendo atingir sua base.
- Comparando com a água, os solventes clorados atravessam um meio seco e poroso duas vezes mais rápido; A viscosidade cinemática é de $0{,}5x10^{-6}$ m²/s (água possui uma viscosidade cinemática de aproximadamente $1{,}0x10^{-6}$ m²/s).
- A pressão de vapor dos solventes clorados – com exceção do tetracloroetileno – é bem maior do que a da água.
- A volatilidade dos solventes clorados ajuda a passagem destas substâncias nos vapores de solo e na atmosfera.
- Os solventes clorados são considerados – apesar de alguns serem hidrosolúveis – líquidos não miscíveis com água.
- A hidrosolubilidade dos solventes clorados está entre 160 g/m³ e 2.000 g/m³.
- A tensão de superfície é decisiva para a expensão dos solventes clorados na área-limite com a água; os solventes clorados não molham os minerais existentes no solo tão bem como a água.

*Tabela 4-1: Propriedades físicas dos hidrocarbonetos clorados voláteis (fonte /8/).*

| **Propriedades** | **Solventes VHH** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Diclorometano (=cloreto de metano =cloreto de metileno =DCM)** | **Tricloroetileno (=tricloroeteno =TCE)** | **Tetracloroetileno (=tetracloroeteno =percloroetileno =PCE)** | **1,1,1-tricloroetano, cloroeteno, metil clorofórmio =TCA)** |
| Fórmula química | $CH_2Cl_2$ | $CH_2Cl_3$ | $C_2Cl_4$ | $C_2H_3Cl_3$ |
| Peso Molecular | 84,9 | 131,4 | 165,8 | 133,4 |
| **Ponto de Ebulição a 760 mHg** | **39,7°C (103,5°F)** | **87°C (189°F)** | **121,1°C (250°F)** | **74°C (165°F)** |
| Ponto de Congelamento | -95°C (-139°F) | -86,7°C (-124°F) | -22,8°C (-9°F) | -37°C (-34°F) |
| **Peso Específico a 25°C** | **1,32** | **1,456** | **1,619** | **1,32** |
| Libras por Galão a 25°C | 10,98 | 12,11 | 13,47 | 10,97 |
| **Densidade de Vapor (ar= 1,00)** | **2,93** | **4,53** | **5,76** | **4,60** |
| Calor Específico a 25°C cal/g°C | 0,283 | 0,226 | 0,209 | 0,259 |

| **Propriedades** | **Solventes VHH** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Diclorometano (=cloreto de metano =cloreto de metileno =DCM)** | **Tricloroetileno (=tricloroeteno =TCE)** | **Tetracloroetileno (=tetracloroeteno =percloroetileno =PCE)** | **1,1,1-tricloroetano, cloroeteno, metil clorofórmio =TCA)** |
| Calor da Vaporização ao ponto de Ebulição<br>cal/g<br>BTU/lb | <br><br>78,9<br>142 | <br><br>56,4<br>101,6 | <br><br>50,1<br>90,2 | <br><br>56,7<br>102 |
| índice de Refração a 25°C | 1,421 | 1,474 | 1,503 | 1,434 |
| **Viscosidade a 25°C centipoise** | **0,41** | **0,54** | **0,84** | **0,79** |
| Flash Point em copo aberto ASTM, Método D-1310<br>Copo Fechado ASTM, Método D-56 | Nenhum<br>Nenhum | Nenhum<br>Nenhum | Nenhum<br>Nenhum | Nenhum<br>Nenhum |
| Solubilidade (g/100g) a 25°C<br>$H_2O$ em solvente<br>Solvente em $H_2O$ | <br>0,17<br>1,70 | <br>0,04<br>0,10 | <br>0,0105<br>0,015 | <br>0,05<br>0,07 |
| Tensão na Superfície (dinas/cm a 25°C) | 27,1 | 28,7 | 31,8 | 25,1 |
| **Pressão de vapor (hPa 20°C)** | **475** | **78** | **19** | **80** |
| Valor Kauri Butanol | 136 | 129 | 90 | 124 |
| Ponto de Ebulição azeotrópico da água no Solvente | 100,6°F<br>(38,1°C) | 164°F<br>(73,3°C) | 190°F<br>(87,8°C) | 149°F<br>(65°C) |
| Limites de Flamabilidade (% de volume de solvente no ar) a 25°C<br>Limite Inferior<br>Limite Superior | <br><br>14<br>22 | <br><br>8,0<br>9,2 (saturação) | <br><br>Nenhum<br>Nenhum | <br><br>7,5<br>12,5 |

## *4.2 Bases hidrogeológicas e fluidodinâmicas*

A migração de líquidos no solo depende tanto do tipo e da composição da rocha, como também do tipo e da composição dos líquidos.

Podemos distinguir entre:

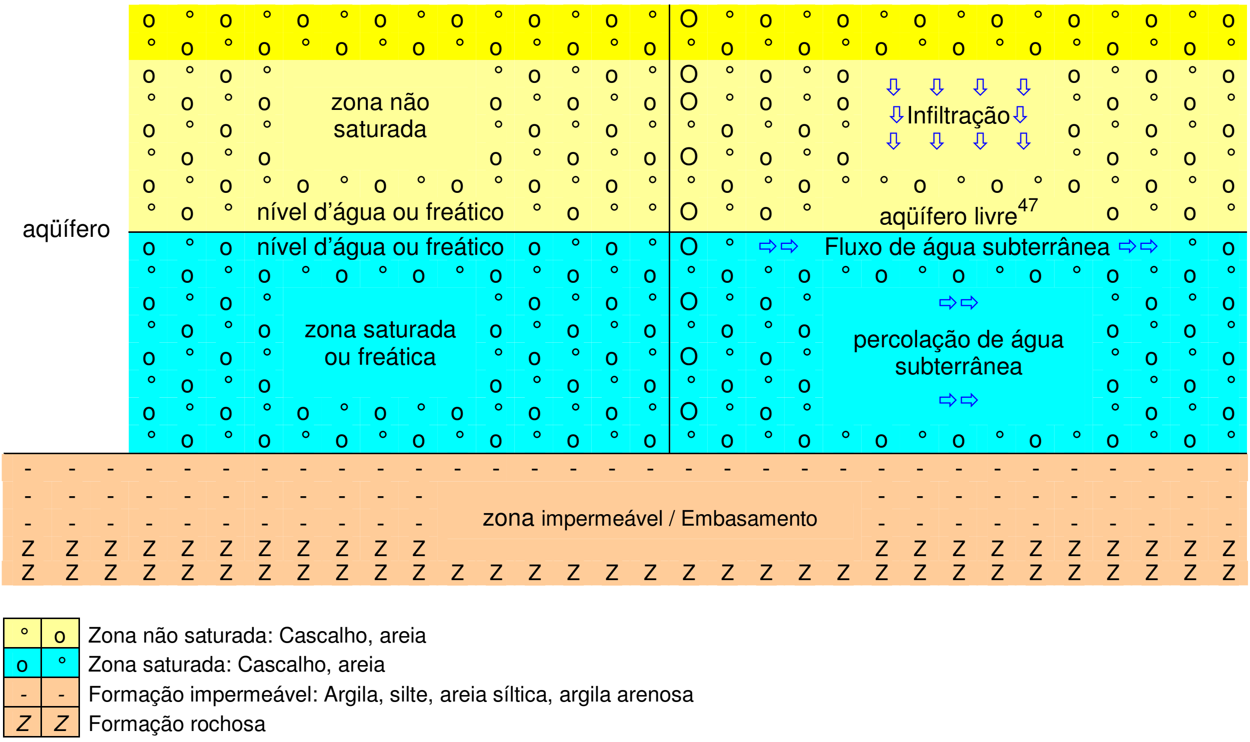
- rochas porosas
- rochas fraturadas, inclusive rochas cársticas.

Respectivamente, podemos diferenciar entre aqüíferos livres (em geral, solo) e aqüíferos confinados (rochas duras). Os aqüíferos cársticos fazem parte dos aqüíferos confinados. Aqüíferos livres são, em geral, de cascalho e areia. A água subterrânea se infiltra nos poros da estrutura granular. No aqüífero confinado a água corre especialmente nas fraturas, fendas, juntas das camadas. As correntes do aqüífero confinado não custumam ser uniformes. No aqüífero cárstico a água corre em fraturas, fendas corroídas e nas respectivas cavidades cársticas. Por isso, os cursos da água em aqüíferos cársticos é extremamente irregular. Há formas mistas dos deferentes tipos de aqüíferos.

Na figura 2 está representada a estrutura hidrogeológica do solo. Podemos distinguir entra a zona não saturada (de percolação) e a zona saturada (de águas subterrâneas). Esses conceitos equivalem basicamente a camada de cobertura (cobertura da água subterrânea) e aqüífero. No que se refere aos processos de fluxo, deve-se considerar que a zona capilar é hidraulicamente uma parte do aqüífero, uma vez que aqui a água corre sob influência do desnível da água subterrânea (veja também figura 8).

A seguir, denominamos como solo (tipo de solo), as rochas não sólidas. Aqui deve-se observar que também a camada superior com microorganismos e enraizada (geralmente 0,2 - 1,5 m) é denominada de solo. Pedologigamente importante no solo é geralmente o alto teor de componentes orgânicos, que podem absorver os solventes clorados (veja item 4.5.2).

*Figura 2: Apresentação da estrutura hidrogeológica do solo.*




Na descrição das regularidades fluidodinâmicas, utilizamos o termo *meio* para o corpo percolado ou permeado. O meio pode ser tanto uma formação, por exemplo, rocha sólida ou solo, como também um corpo artificial, por exemplo aterros de areia filtrante ou concreto fissurado.

[47] na superfície do lençol a água nos poros do aqüífero encontra-se sob pressão atmosférica como se estivesse em um reservatório ao ar livre,e nessas condições o aqüífero é denominado de lençol de superfície livre, lençol freático ou aqüífero livre; Quando um aqüífero se encontra entre duas camadas impermeáveis ele se encontra confinado. Pelo fato da camada confinante superior ser impermeável, a água se encontra sob uma pressão maior que a pressão atmosférica, sendo o aqüífero denominado de aqüífero confinado ou água subterrânea confinada

No âmbito das pesquisas das águas subterrâneas, foi notado que, para a sistematização de líquidos perigosos para a água subterrânea, seria propício dividir estas em relação ao seu comportamento de migração por motivos de fluidodinâmica em dois grupos principais:

- Miscíveis com água.
- Não miscíveis com água.

Essa separação é indispensável, uma vez que o fluxo conjunto de dois (ou mais) líquidos não miscíveis entre si geram um padrão de migração muito diferente do que o fluxo conjunto de líquidos miscíveis. Por isso deve-se distinguir sempre entre as duas formas de fluxo:

- Fluxo de uma fase
- Fluxo de duas (ou mais) fases.

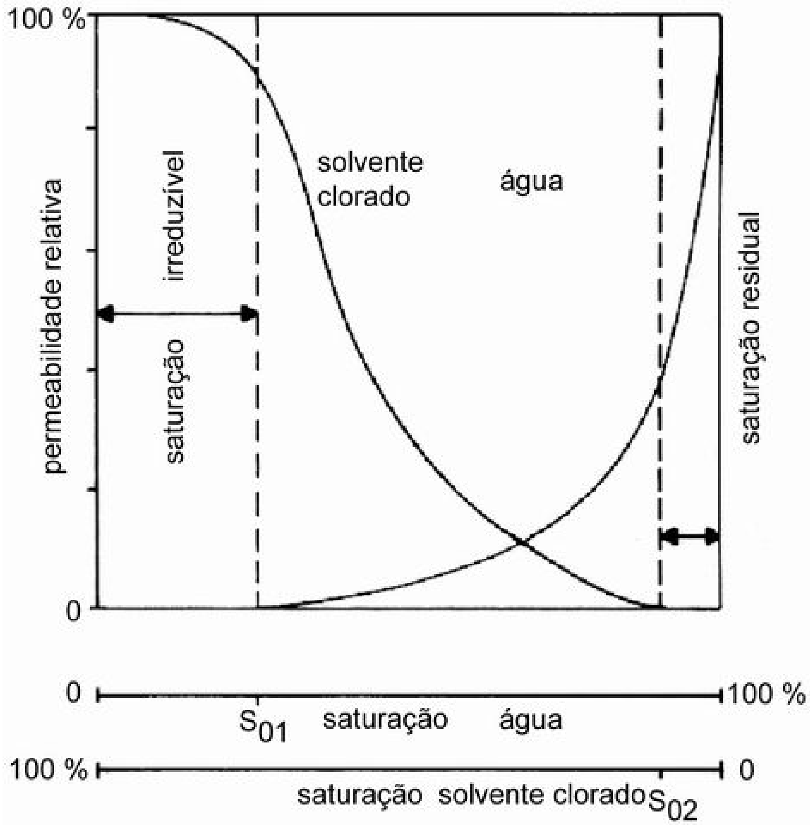
Enquanto os líquidos miscíveis formam uma fase uniforme, os líquidos imiscíveis escoam lado a lado como fases distintas em fases separados, com uma superfície de separação exata. Quando dois líquidos fluem juntos, cada líquido só tem à disposição uma parte do espaço poroso ou fraturado, ou seja, do diâmetro de vazão, assim a vazão de cada líquido deverá ser menor, conforme o seu percentual no diâmetro. Isso significa que também a permeabilidade do meio será menor para cada líquido. O fluxo de duas (ou mais) fases reduz, portanto, a velocidade do fluxo que cada fase teria, se passasse sozinha no espaço poroso ou fraturado.

O princípio do movimento simultâneo de dois líquidos não miscíveis entre si no meio poroso (fluxo de duas fases) é exibido no diagrama da permeabilidade relativa conhecido da técnica de exploração de petróleo para um líquido molhante e um líquido não molhante (veja figura 3). A água é o líquido molhante e os solventes clorados os líquidos não molhantes. A permeabilidade relativa apresenta uma dependência clara da relação da saturação de ambos líquidos (em relação a toda a área porosa efetiva de 100%). Um fluxo simultâneo de ambos líquidos só é possível quando a saturação da água for maior que a saturação irredutível $S_{01}$ e a saturação de solventes clorados maior que a denominada saturação residual $S_{02}$.

Se – ao contrário – a saturação de solventes clorados cair abaixo do valor de $S_{02}$, as “feixes” e “fios” de solventes clorados até então contínuas se separam e a fase imiscível permanecerá no meio. Esta se encontra em estado de saturação residual na forma de pequenas gotas, que podem se unir formando ninhos nos estreitamentos dos poros, isolados no espaço poroso (estado insular). Nas relações de pressão normais no aqüífero, os solventes clorados em estado de saturação residual não podem mais ser mobilizados. Para meios fraturados existe a limitação de que uma saturação residual considerável só pode ser esperada em fraturas muito finas.

Observa-se que a água como líquido molhante apresenta em $S_{02}$ uma permeabilidade consideravelmente abaixo de 100%, os solventes clorados como líquido não molhante apresentam em $S_{01}$ uma permeabilidade relativa próxima a 100%. Isso significa que água irredutível quase não tem influência sobre o fluxos dos solventes clorados, enquanto a presença de solventes clorados residuais reduz consideravelmente o fluxo da água. O diagrama representado na figura 3 até o momento foi somente deduzido teoricamente para solventes clorados. Por isso, o diagrama aplica-se somente para evidenciar as tendências gerais das curvas da permeabilidade relativa e não pode ser usado para a estimativa de velocidades de fluxo.

*Figura 3: Permeabilidade relativa para solventes clorados e água na função da saturação da área de poros (dedução teórica). Permeabilidades relativas apresentam uma dependência típica da relação de saturação das duas fases (total da área porosa = 100 %). Uma movimentação simultânea de ambas as fases só é possível quando a saturação da água for maior do que a saturação irredutível (água capilar 30 %) e a saturação de solventes clorados for maior do que a saturação residual (aprox. 10 % saturação solventes clorados).*




### 4.3 Explicações gerais sobre o comportamento de expansão de solventes clorados

As propriedades dos solventes clorados nas denominadas fases pesadas explicam o comportamento de expansão de solventes clorados no solo. Substâncias orgânicas com densidades acima de 1 g/cm$^3$ são, na Alemanha, denominadas de “fases pesadas“, e a denominação “*dense non aquous phase liquids*“, na abreviação “DNAPL” é usada na terminologia anglo-saxônica, e também difundida em muitos idiomas.

A migração de DNAPL no solo e na água subterrânea é um processo bastante complicado. Para compreender os processos é necessário conhecer alguns termos básicos[48]. Seguem algumas explicações sobre os seguintes conceitos básicos da expansão de fases:

- DNAPL
- Viscosidade dinâmica
- Densidade
- Absorção
- Densidade relativa do vapor
- Permeabilidade hidráulica
- Situação de molhagem
- Capacidade de retenção
- Difusão
- Tensão superficial
- Viscosidade cinemática
- Solubilidades
- Pressão do vapor
- Degradação microbiana
- Permeabilidade relativa
- Distribuição de fases (funicular - pendular - insular)
- Saturação residual

[48] fonte /5/: http://www.dscweb.de/Infothek/M4_E3_DNAPL.htm

A maioria dos solventes clorados – assim como os principais representantes, tetracloroeteno (PCE) e tricloroeteno (TCE) – são mais pesados que água. Na terminologia anglo-americana substâncias orgânicas com densidades acima de 1 g/cm³ são denominadas ***d**ense **n**on **a**quous **p**hase **l**iquids* (**DNAPL**). Portanto, esse termo deverá ser visto como conceito genérico para os solventes clorados, descrevendo o comportamento de fases líquidas orgânicas mais pesadas que água.

A **tensão superficial** é o valor de medição para a energia de superfície na área de contato com o ar. A tensão superficial para água é 0,07 N/m, e para a maioria dos solventes clorados varia entre 0,025 - 0,035 N/m. A mobilidade de diversas substâncias aumenta com a redução da tensão superficial. Devido à diferença da tensão superficial, as fases de solventes clorados tendem a formar agregados em forma de gotas na água subterrânea.

A **viscosidade dinâmica**[49] é baseada em uma coesão molecular formando uma medida para a viscosidade de um líquido. Enquanto a viscosidade dinâmica da água está em torno de 1 Pa s, a maioria dos solventes clorados apresentam valores muito menores, entre 0,4 e 0,6 Pa s. O potencial de migração de líquidos aumenta naturalmente com a redução da viscosidade dinâmica. O conceito da **viscosidade cinemática,** também usado com freqüência, corresponde ao quociente da viscosidade dinâmica e densidade (dimensão m²/s).

A **densidade** é a massa da substância contida na unidade de volume. Os solventes clorados com densidades entre aproximadamente 1,2 e 1,7 são bem mais pesados que água, de forma que podem penetrar a água como fase. Dos solventes clorados, as substâncias PCE, PCM (tetraclorometano), TCM (triclorometano) e TCE possuem as maiores mobilidades controladas pela força de gravidade.

Em relação às **solubilidades** dos solventes clorados em água, muitas vezes as discussões são polêmicas: estas substâncias deverão ser consideradas de boa ou má hidrosolubilidade? Uma ajuda é olhar para textos americanos que distinguem entre a solubilidade **absoluta** e **relativa**. Assim os solventes clorados com solubilidades de 100 a 1.000 mg/l possuem baixas solubilidades absolutas, que permitem a formação de corpos de fases individuais na zona saturada. Por outro lado, as solubilidades relativas são altas, uma vez que estão acima das concentrações toleráveis (são excedidos os limites para iniciar remediações) causando assim fortes contaminações de águas subterrâneas. Dos solventes clorados, as substâncias cis-1.2-DCE (cis-1.2-dicloroeteno), TCM e VC (cloreto de vinila) possuem as maiores mobilidades no aqüífero.

---

49 O atrito interno de fluidos é descrito com a sua viscosidade dinâmica η. A viscosidade dinâmica η de um fluido representa a sua resistência contra uma troca de local obrigatória, irreversível de seus elementos de volumes. Para líquidos de Newton a viscosidade dinâmica η independe da velocidade de cisalhamento dv/dy. A viscosidade dinâmica de fluidos depende, além do estado de fluxo, ainda da temperatura ou da pressão.

Decisivo para a extensão da **sorção** de solventes clorados nos tipos de solos de aqüíferos é o seu percentual em substâncias orgânicas em uma distribuição muito fina, por exemplo, restos de plantas / humus. Se o hidrocarboneto organicamente ligado for muito pequeno, por exemplo, em solos meramente minerais, os solventes clorados praticamente não serão absorvidos. A quantidade de sorção de substâncias orgânicas é o valor Koc (veja o item 4.5.2.2) Em geral, a sorção de solventes clorados aumenta com o aumento do grau de clorificação.

A **pressão de vapor** descreve a tendência em passar da fase líquida para a fase gasosa. A maioria dos solventes clorados possuem volatilidades muito mais altas em comparação com a água (2.300 Pa a 20℃), com valores acima de 3.000 Pa. Uma exceção dos importantes solventes clorados é o PCE (1.900 Pa a 20℃). As substâncias clorometano e VC possuem pontos de ebulição abaixo de 0℃ e estão presentes na forma de gás em temperatura ambiente. Portanto, essas substâncias não podem desenvolver corpos de fases individuais próprios.

A **densidade de vapor relativa** (adimensional) de substâncias é comparada com a de ar saturado com vapor de água, em condições normais. Portanto, ela informa sobre uma possível migração vertical de uma fase de solventes clorados (saturada) em um meio poroso da zona insaturada. As densidades relativas de vapor dos solventes clorados típicos estão consideravelmente acima da de água, com valores entre 2 e 8.

A **degradação microbiana** dos solventes clorados (veja item 12.3.2.2) é controlada fortemente pelas respectivas condições de ambiente. Enquanto os etenos mais fortemente clorados com mais de dois átomos Cl são declorificados exclusivamente (PCE) ou principalmente (TCE) em condições fortemente redutíveis, a degradação a partir de cis-1.2-DCE é mais efetiva no ambiente aeróbico. Além disso, deve-se considerar que a hidrossulibilidade com a crescente decomposição na série PCE – TCE – cis-1.2-DCE – VC aumenta tendencialmente.

Dentre os valores de influência específicos do meio para a migração de DNAPL, a mais importante é a **permeabilidade hidráulica,** determinada pela distribuição granulométrica (veja tabela 4-2). Comumente, a migração de DNAPL em solos aumenta com o aumento dos grãos e em solos bem selecionados, ou seja, faixas granulometricamente restritas. Em rochas fraturadas, as fases orgânicas penetram melhor em fraturas largas do que em estreitas. Em solos, outro fator determinante para o transporte é que a permeabilidade horizontal é geralmente 5 a 15 maior que a vertical. Por isso, a expansão lateral e vertical das fases é influenciada fortemente por essa relação.

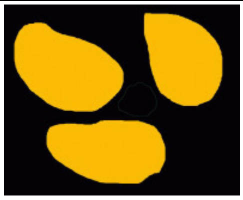
*Tabela 4-2: Coeficientes de permeabilidade de solos típicos.*

| Solo | Coeficientes K de permeabilidade (água), m/s | Coeficientes de permeabilidade |
|---|---|---|
| Argilas | $< 10^{-9}$ | Aqüíferos "impermeáveis" |
| Siltes | $10^{-6}$ a $10^{-9}$ | Aqüíferos "impermeáveis" a pobres |
| Areias argilosas | $10^{-7}$ | |
| Areia fina | $10^{-5}$ | Aqüíferos pobres |
| Areia média | $10^{-4}$ | |
| Areia grossa | $10^{-3}$ | Aqüíferos bons |
| Pedregulho arenoso | $10^{-2}$ a $10^{-3}$ | |
| Pedregulho limpo | $10^{-1}$ a $10^{-2}$ | |

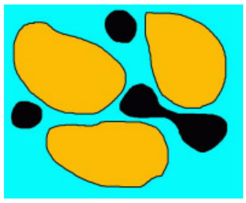
Como **permeabilidade relativa** denominamos a permeabilidade relativa de uma fase em um sistema multifásico. Além da fase gasosa e aquosa existe, em uma contaminação de fases do subsolo, a fase orgânica como terceira fase, de forma que as características das três fases deverão ser observadas. Em princípio, os três fluídos interferem mutuamente na migração. A capacidade de fluxo de cada uma das fases depende da existência de saturações mínimas desta fase. Estas saturações mínimas representam, no mínimo, aproximadamente 28 % para água, 14 % para ar e 30 % para fases orgânicas. Uma condição para a capacidade de fluxo de uma fase é, portanto, o seu grau de saturação (veja as explicações da figura 4) e a denominada **distribuição funicular de fases,** na qual os espaços entre os poros e os canais de poros estão completamente repletos da respectiva fase. Ao contrário da distribuição funicular, na distribuição **insular** há DNAPL singular nos poros, sem qualquer vínculo pelos canais de poros. O estado **pendular** é uma forma de distribuição na qual as gotículas das fases aderem aos limites de estrutura granulada. Na maioria dos casos ocorrem formas mistas das distribuições de fases descritas.

*Figura 4: Migração de líquidos – Bases fluido-dinâmico; definições estado de "saturação funicular", estado de "distribuição insular" e "estado pendular".*

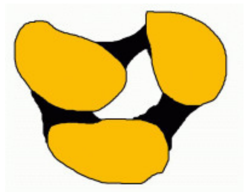
1. Existência de uma fase livre (os poros estão repletos de DNAPL)
= **estado de saturação funicular**



2. Existência de DNAPL (fluido não irrigado) singulares nos poros sem conexão pelos canais de poros
= **estado de distribuição insular**



3. Gotículas de fases (fluido irrigado) aderem aos limites da estrutura granulada
= **estado pendular**



Decisivo para a migração de fases líquidas é o **estado de irrigação**. Em cada sistema multifásico, uma das fases molha de forma predominante as superfícies do corpo sólido. O método mais difundido para verificar a irrigação consiste da medição experimental do denominado ângulo de contato na superfície limite entre a fase sólida e a fase líquida. Em geral, podemos considerar que em rochas ricas em sílica, a água é dominante em comparação com os solventes clorados como fase molhante. Nestas, a água formará preferencialmente o contato direto com a fase sólida, preenchendo adicionalmente os poros pequenos. Em comparação, os solventes clorados não molhantes tomarão, em primeiro lugar, o espaço dos poros médios e grandes em forma de gotas próprias. Como a irrigação depende fortemente da tensão de superfície, a presença de determinadas substâncias na água – por exemplo álcoois tensidos, ácidos orgânicos e seus sais – tem influência sobre as relações de irrigação. As substâncias anteriormente mencionadas reduzem a tensão da superfície de forma que pode haver uma redistribuição das relações de irrigação. Além disso, a composição mineralógica da rocha tem um papel decisivo. Em rochas carbonáticas, os solventes clorados podem surgir mais rapidamente como fase molhante.

Enquanto o termo **capacidade de retenção** se refere a unidades geológicas incluindo heterogenidades, a **saturação residual** se refere à "fixação" de DNAPL em rochas de determinada estrutura granular e permeabilidade definida. Nestas, a saturação residual determinada principalmente por forças capilares diminui consideravelmente com o aumento da granulometria. Assim, a saturação residual para PCE na zona de percolação para pedregulho arenoso é de aproximadamente 7.000 mg/kg, e para areias finas aproximadamente 22.000 mg/kg. A saturação residual na zona saturada é aproximadamente 1,6 vezes maior do que na zona insaturada.

Como mecanismo importante da distribuição de solventes clorados no vapor de solo e nas águas subterrâneas é a **difusão** molecular controlada por movimentos moleculares. Neste caso o transporte ocorre de acordo com a alteração de concentração, do local de concentração maior até o local de concentração menor. Tanto a desorção, como também a dissolução de solventes clorados na água subterrânea são fortemente controladas pela difusão. Esses processos ocorrem em condições de desequilíbrio e, portanto, muito lentamente. Por isso, as concentrações de solventes clorados na fase aquosa estão bastante abaixo dos teores que ocorreriam em condições de equilíbrio.

## *4.4 Como os solventes clorados chegam ao meio ambiente*

Modelagens matemáticas mostraram que até mesmo altas emissões de solventes clorados na atmosfera praticamente não provocam contaminações em águas subterrâneas (observação no modelo: emissão de 50 kg/h de tricloroetileno no espaço modelo de Oberrheingraben, Alemanha; Fonte: CKW-Leitfaden, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt Baden-Württemberg, 1985).

Assim, as contaminações de águas subterrâneas ocorrem no contexto de contaminações/ manuseio incorreto. Em geral os sinistros podem ser divididos em contaminações de fonte difusa e contaminações de águas subterrâneas com base em emissões locais. Uma fonte importante para contaminações de águas subterrâneas são os sistemas de esgotos, que via de regra não podem ser consideradas estanques, e suas vedações normalmente não são resistentes contra solventes clorados. Face às altas concentrações medidas nos esgotos de cidades com grandes indústrias, podem ocorrer percolações de solventes no solo e assim também nas águas subterrâneas, formando uma fonte considerável de contaminações difusas de águas subterrâneas. Em alguns casos, canais defeituosos também foram identificados como causa principal de uma contaminação.

O exame e a avaliação das contaminações mostrou que estes estão relacionados, em sua maior parte, ao manuseio inadequado combinado a medidas de proteção inadequadas. Muitas vezes também foram constatados vazamentos em recipientes e tubulações como causa da contaminação. (veja figura 5).

As causas conhecidas para as contaminações podem ser classificadas nas seguintes categorias, conforme já indicado no item 1.5:

- Recipientes de estocagem muito cheios.
- Efeitos de avarias e irregularidades na operação de instalações.
- Enchimento e manuseio incorreto: vazamentos em recipientes devido a danos no manuseio, perdas por gotejamento no envasamento.
- Perdas no manuseio com solventes durante a produção.
- Estocagem insegura (vazamentos de recipientes devido a danificações).
- Eliminação incorreta (exaustão[50]; resíduos; sistemas de efluentes não estanques).
- Acidentes no transporte.

[50] Devido à alta volatilidade os solventes clorados chegam à atmosfera e podem, em caso de chuvas, ser transportados para o solo e águas, veja figura 5.

*Figura* 5: *Os casos mais freqüentes de contaminações do solo e das águas subterrâneas com solventes clorados em caso de manuseio incorreto e o comportamento de expansão; explicações:*

▼~ Nível das águas subterrâneas
Ar atmosférico
Sedimento solto (por exemplo, pedregulho arenoso, siltoso)
Lençol freático no sedimento solto (por exemplo, pedregulho arenoso, siltoso)
Sedimentos que confinam águas subterrâneas (por exemplo, sedimento com mica, argiloso-siltoso)
Fase individual de solvente clorado
Expansão do solvente clorado por dissolução ou difusão molecular

**1:** Estocagem de solventes clorados e resíduos com solventes clorados;

**2:** Localizações de instalações e máquinas;

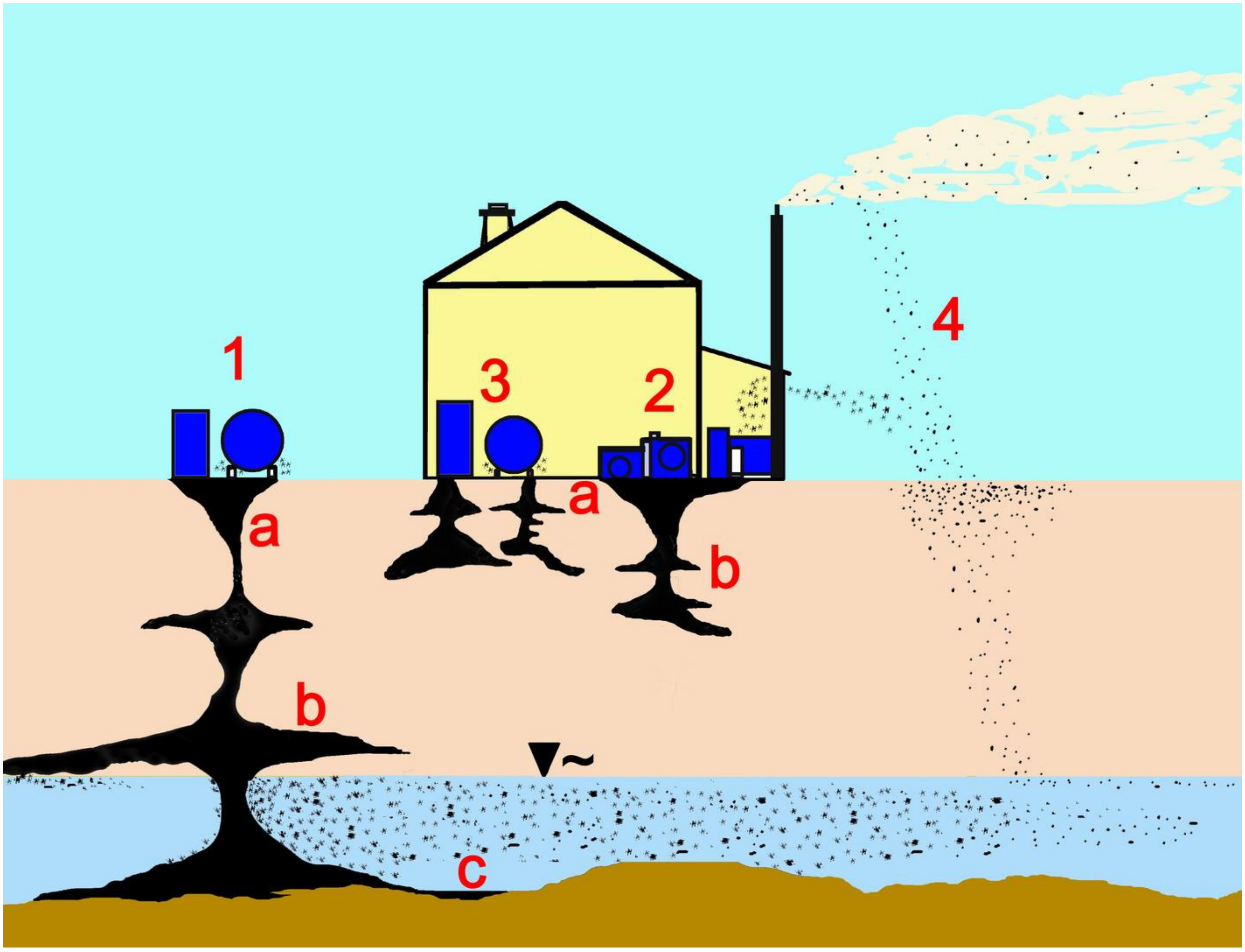
**3:** Estocagem / armazenamento;

**4:** Exaustão de instalações / ventilação de salas: devido à alta volatilidade os solventes clorados são liberados na atmosfera e quando chove são lavados e transportados para o solo / as águas

**a:** Percolação das fases de solventes clorados ao ultrapassar a resistência da zona capilar de entrada das rochas

**b:** Se não houver uma alimentação de fases, as distribuições de fases dos solventes clorados ocorrem em forma insular ou pendular ("gotículas de fases de solventes clorados / acumulações" no espaço dos poros dos sedimentos, sendo que as fases dos solventes clorados não fluem mais. Como resultado do comportamento de fase de solventes clorados, ocorrem corpos de fases extremamente diferenciados na zona saturada, cujas descargas ocorrem basicamente em processos de dissolução (estatisticamente freqüente entre os casos de acidente).

**c:** Se houver a respectiva alimentação de fase ocorrerá uma infiltração profunda no aquífero (expansão gravitativa), e, na pior das hipóteses, uma migração até a base do aqüífero (acúmulos da fase individual de solventes clorados na base do aqüífero é denominada de "*pooling*", que, estatisticamente, não ocorre com freqüência entre os acidentes).



A maioria dos resíduos de solventes clorados foram identifcados em localidades da indústria metalúrgica e lavanderias a seco. Outros locais de trabalho que usam solventes clorados são também as oficinas mecânicas, no entanto, não há relato de grandes contaminações geradas por oficinas mecânicas.

Atualmente acredita-se que em aproximadamente 90% a 95% dos locais que utilizam solventes clorados, somente pequenos volumes e resíduos entraram no solo (alguns quilos). Em menos de 1% dos locais, acredita-se que grandes quantidades de solventes clorados entraram no solo (mais de uma tonelada).

A expansão dos solventes clorados, até atingir o ser humano, pode ser resumida conforme mostrado na figura 6 (em /21/).

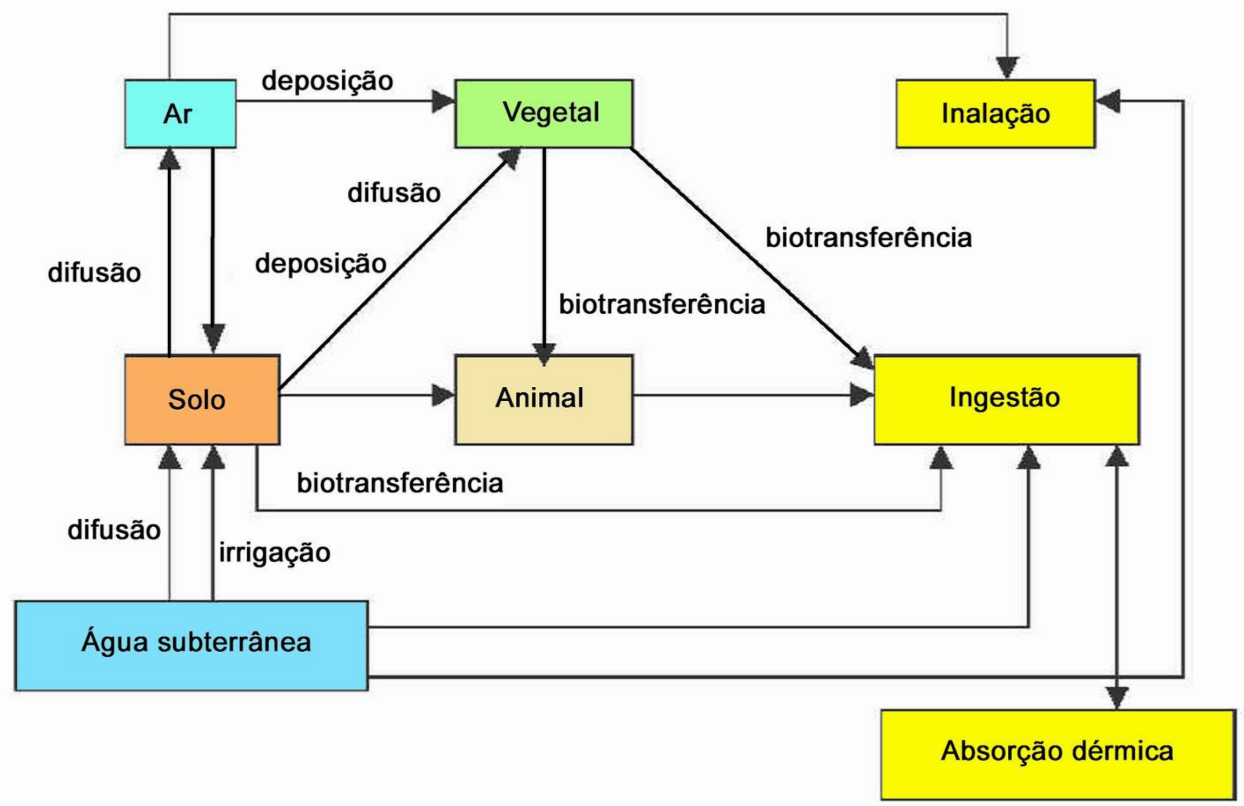



*Figura* 6: *Processos de transferência de solventes clorados e as múltiplas vias associadas com a contaminação de águas subterrâneas (fonte /21/).*

## 4.5 Comportamento de solventes clorados em meios porosos

### 4.5.1 A expansão na fase líquida

Se os solventes clorados alcançam ou não a superfície das águas subterrâneas na percolação, depende decisivamente do volume total, do processo de infiltração (por exemplo, fonte pontual ou em área, taxa de infiltração) e, obviamente, do processo de retenção do meio poroso na zona não saturada (figura 7A, B, C). Como capacidade de retenção subentende-se aqui um conceito geral que registra tanto a saturação residual como também o acúmulo de solventes clorados em camadas intermediárias impermeáveis ou pouco permeáveis, assim como em áreas capilares “suspensas". A capacidade de retenção de um solo natural é, portanto, maior do que a soma dos valores de saturação residual calculados em cada camada.

A heterogeneidade da zona insaturada (ou seja, alternância entre camadas de diferente permeabilidades, disposição em lamelas, camadas inclinadas, lentes siltosas e argilosas e o grau da saturação de águas das respectivas camadas) provocam uma componente lateral do processo de percolação (figura 7A). A heterogeneidade também pode provocar uma redução considerável da profundidade de penetração em comparação com um meio completamente homogêneo[51]. Por sua vez, os solventes clorados, devido a grande diferença de densidade em relação à água, tendem a formar um “dedo“ na área de infiltração (em inglês o denominado “fingering“), dos quais muitos podem se transformar rapidamente em “raizes“, que se alargam muito lentamente na lateral. “Pontos fracos" em camadas intremediárias finas ou até mesmo “lacunas“ nas camadas intermediárias podem provocar uma percolação mais forte. A figura 7A mostra esquematicamente um dos casos freqüentes nos quais quantidades relativamente pequenas de solventes clorados são transportados por áreas amplas no subsolo (fonte de grande área com baixa taxa de infiltração). O formato da pluma de solventes clorados e a capacidade de retenção da zona insaturada só pode ser estimado de forma satisfatória se houver bons conhecimentos da estrutura do solo e do teor de umidade. Os limites da pluma de solventes clorados provavelmente serão irregulares.

Na figura 7B partimos de uma fonte em forma de ponto ou linha. Se a quantidade de solventes clorados inflitrada ultrapassar a capacidade de retenção da zona insaturada e alcançar a zona de saturação, o processo do fluxo é impedido, conforme esperado, uma vez que a água subterrânea precisa ser deslocada. No entanto, a componente de efeito lateral, em comparação com o efeito de gravidade, em geral não é significante.

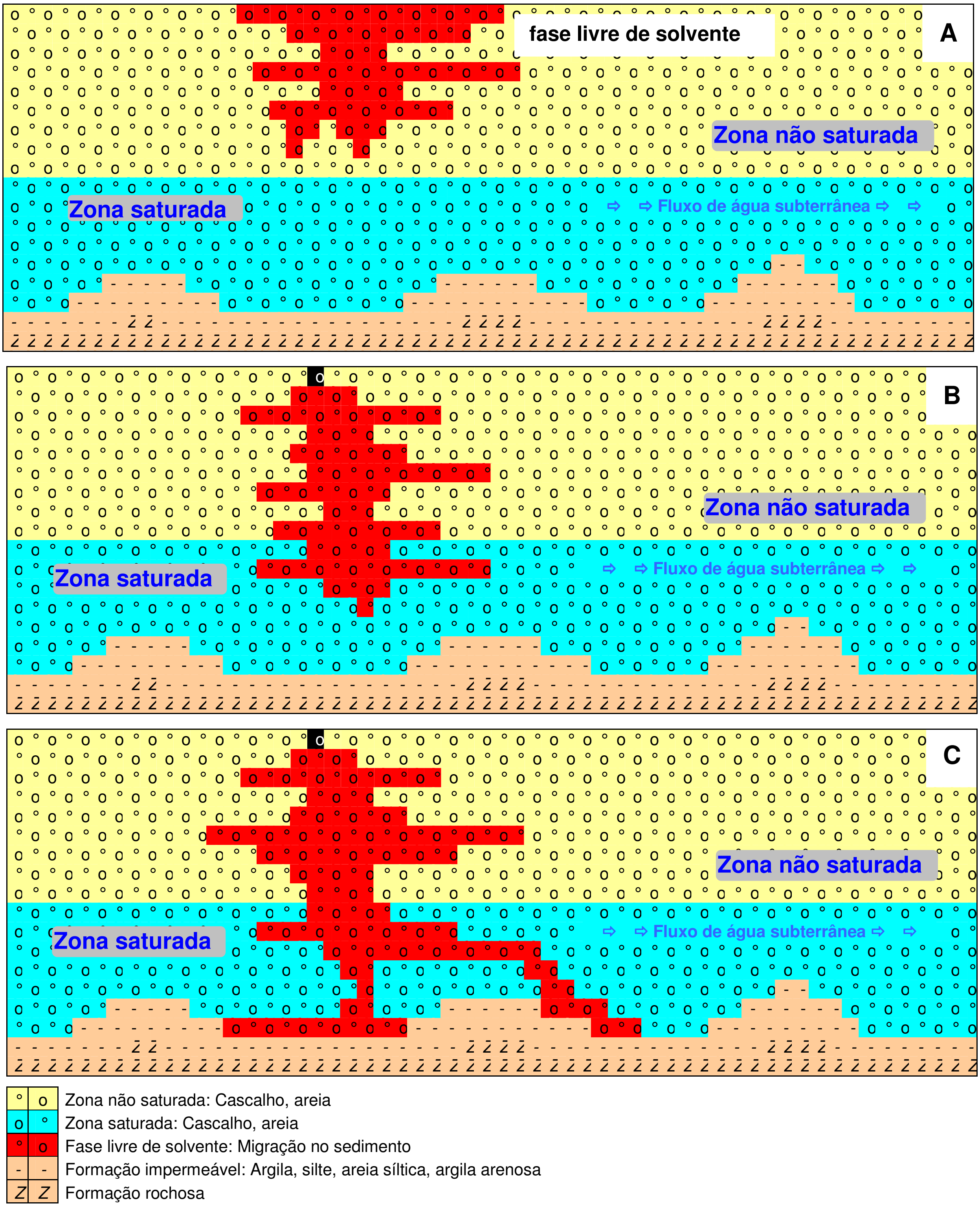
O líquido desce devido a sua maior densidade para a zona saturada. Nesse caso a heterogeneidade do aqüífero, em geral existente na zona insaturada, provoca uma expansão lateral em camadas por um lado, e a formação de raízes por outro. A saturação residual na zona saturada, em geral, é bem mais alta do que na zona insaturada. Conforme as experiências até o momento, podemos contar na zona saturada com um valor de 1,5 vezes o valor da zona insaturada.

Se a quantidade de solventes clorados infiltrada também ultrapassar a quantidade de retenção da zona saturada, os líquidos excedentes migrarão até a base do aqüífero (veja figura 7C). A expansão horizontal ocorre sob a pressão dos líquidos imediatamente na base do aqüífero. Neste ela pode se acumular em depressões e cavidades, em saturação muito maior do que corresponderia à saturação residual, formando basicamente poças de solventes clorados. A expansão dos solventes clorados na base segue rigorosamente a linha mais baixa do relevo.

A dissolução de fases líquidas pode demorar períodos de décadas até séculos, devido às baixas solubilidades absolutas dos solventes clorados (algumas 100 mg/L até poucos 1.000 mg/L) para grandes reservatórios.

[51] Uma expansão lateral maior na figura 7A, figura 7B e figura 7C deve mostrar a maior capacidade de retenção

*Figura 7A, B e C: Representação esquemática para a expansão de solventes clorados na fase líquida.*



Para a saturação residual, estão representados valores de referência na tabela 4-3, sendo o meio caracterizado por sua condutividade hidráulica. Deve-se observar que estes valores podem valer para a zona insaturada somente no estágio inicial da expansão (provavelmente somente nas primeiras semanas, em tipos de solo muito permeáveis, e talvez somente nos primeiros dias), uma vez que a evaporação provoca uma “remoção“ mais ou menos rápida da fase de solventes clorados e com isso uma forma de distribuição diferente – na forma gasosa - (ver item 4.5.3).

*Tabela 4-3: Valores de saturação residual (conforme os relatórios de experiências do Instituto Federal das Ciências de Água, Koblenz, Alemanha) e dados para uma densidade considerada de 1,5 (aprox. representativo para TCE / PCE) calculado em kg/m³.*

| **Solo** | **k [m/s], aprox.** | **saturação residual zona não saturada [L/m³]** | **saturação residual zona saturada [L/m³]** | **saturação residual zona não saturada [kg/m³]** | **saturação residual zona saturada [kg/m³]** |
|---|---|---|---|---|---|
| Cascalho puro, muito permeável | **$1 \times 10^{-2}$** | **3** | **5** | **4,5** | **7,5** |
| Areia grossa, muito permeável | **$1 \times 10^{-3}$** | **12** | **20** | **18,0** | **30,0** |
| Areia fina, permeável | **$1 \times 10^{-4}$** | **30** | **50** | **45,0** | **75,0** |

### 4.5.2 *Expansão em solução aquosa*

Os corpos da fase de solventes clorados, os quais após alcançar o estágio final da expansão da fase líquida encontram-se em estado de saturação residual (na medida em que não se formaram acúmulos), não são impermeáveis para a água de percolação e a água subterrânea. A velocidade de fluxo da água é reduzida um pouco devido a saturação residual, no entanto, a água pode atravessar os corpos. Tanto a distribuição pendular como também a insular formam uma superfície de contato muito grande pela qual a substância e os componentes adicionalmente contidos nesta difundem para a água (figura 8). Na maioria das velocidades de fluxo muito lentas, uma solução basicamente saturada já pode ser alcançada com um curto caminho de fluxo de poucos metros, na condição de que os solventes clorados estão distribuídos uniformemente. Podemos, portanto, considerar que, imediatamente abaixo do corpo da fase de solventes clorados, na área de percolação, (figura 8: área em 6), 8), 9)) e no fluxo abaixo do corpo, na zona freática, formar-se-á uma pluma com substâncias dissolvidas (muitas vezes denominada de “zona de dissolução“), cuja concentração inicial de solubilidade ou da concentração de saturação corresponde à respectiva substância ou mistura de substâncias.

A densidade desta solução aquosa é, em geral, pouco maior que a das águas subterrâneas, de forma que não há uma tendência considerável de descida ao aqüífero. As diferentes velocidades de fluxo da água subterrânea nas determinadas camadas determinam primeiramente a forma da zona de dissolução (figura 8: área abaixo 5)) a jusante área 8) e 9)).

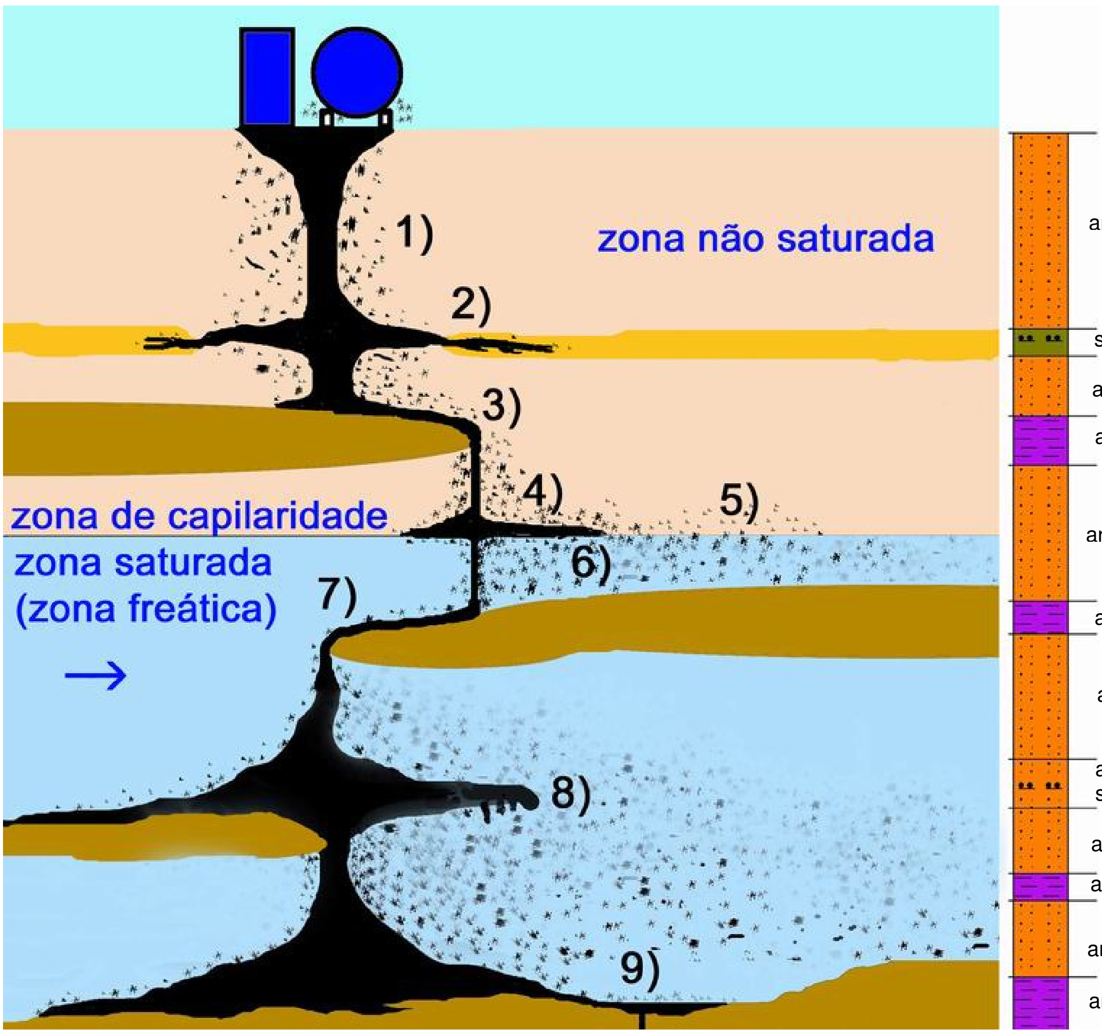
“Poças” de solventes clorados que se formaram na base do aqüífero (figura 8: área 2) e 9)) e nos quais há solventes clorados em maior grau de saturação, provavelmente têm efeito de reduzir a permeabilidade de águas subterrâneas, fato que, todavia, não tem influência sobre o escoamento total, devido à baixa profundidade das “poças”. Quando esses represamentos transbordam, os solventes clorados entram em dissolução por difusão. O processo de dissolução é mais lento que a dissolução dos solventes clorados nas demais áreas do aqüífero, devido à superfície menor.

*Figura 8: Representação esquemática dos mecanismos de expansão da fase livre de solventes clorados;*

**<u>Expansão da fase livre de solventes clorados na zona não saturada</u>**
**1) - 4):** Alcance da superfície do lençol freático na infiltração depende de:

- Volume total da infiltração
- Área de introdução / processo de infiltração (fonte quase pontual ou em área, taxa de infiltração [fator de tempo!])
- Estrutura geológica do subsolo (poder de retenção do meio poroso; papel importante: estruturação e distribuição dos tamanhos de poros)

**2) - 3):** A migração vertical de fases é controlada especialmente por sedimentos de granulometria fina com pequenos tamanhos de poros. Pequenas diferenças dos tamanhos de poros ocasionam a expansão lateral no sedimento de granulometria mais fina – portanto, inicialmente não há penetração vertical!
**3):** Horizontes de granulometria fina com poros respectivamente pequenos têm efeito inibidor de transporte em relação ao DNAPL – especialmente com o aumento do teor de água
**4):** Ao se ultrapassar a capacidade de retenção na zona não saturada na passagem para a zona de capilaridade é provocada a retenção de solventes clorados no nível freático. Portanto, a migração lateral de fases é preferida (a zona de capilaridade tem um efeito de bloqueio capilar (= "efeito de represamento" de DNAPL sobre o nível freático) ). Altura necessária de represamento de fase para superar a resistência de entrada dos capilares na zona de capilaridade: Material siltoso : > 1 m, areia média: aprox. 0,1 m)
**<u>Expansão da fase livre de solventes clorados na zona saturada de água:</u>**
**6):** Se houver o respectivo reforço de DNAPL as fases líquidas se infiltram na zona saturada devido à maior densidade na zona saturada
**7):** Os solventes clorados assumem os espaços dos maiores canais de poros e macroporos: horizontes de granulação mais fina são circundados (de acordo com a inclinação da camadas represadas também contra a direção de fluxo do lençol freático)
**8):** Formação de estruturas de "fingering": Se líquidos de baixa viscosidade (solventes clorados) se infiltrarem em meios de viscosidade maior (água), estruturas de sedimentos com permeabilidades mais altas representam caminhos de migração preferenciais
**9):** Partes de rochas com granulações mais finas, que agem respectivamente como barreiras devido às maiores resistências de capilares de entrada: No limite superior há o típico "efeito de represamento"
[5): difusão]



#### 4.5.2.1 *Mecanismos de transporte*

Os principais processos que determinam o transporte de solventes clorados dissolvidos no aqüífero são:

- Convexão
- Difusão e dispersão
- Adsorsão
- Reação química e biológica

Como transporte **convectivo** é denominado o transporte do poluente em direção e com a velocidade de espaçamento do fluxo do lençol freático. Tanto a direção de fluxo como também a velocidade de fluxo deverão ser considerados valores médios para um volume representativo no respectivo ponto. Na consideração regional do transporte de contaminantes, as velocidades, em geral, também são calculadas pela média do aqüífero. O movimento convectivo do contaminante é sobreposto por oscilações na direção e no valor da velocidade, causando uma mistura e expansão das distribuições de contaminantes (veja figura 9).

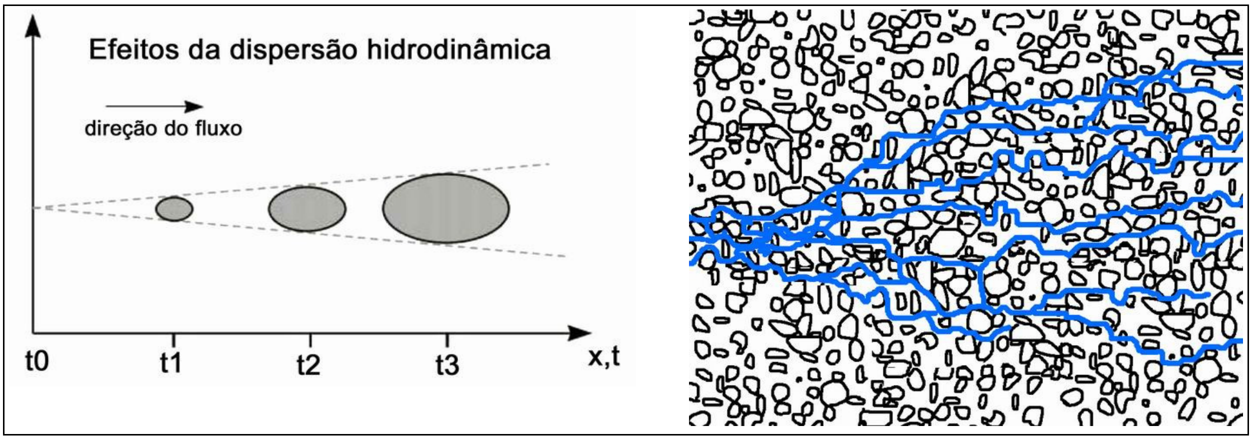
Os processos participantes serão classificados conforme a sua crescente influência:

- Difusão
- Dispersão de acordo com a estrutura granular
- Macrodispersão

Em fluxos de altas velocidades de percolação, o processo predominante de transporte de contaminantes é a dispersão mecânica.

Já em baixas velocidades (por exemplo $v < 1{,}6 \times 10^{-10}$ m/s), o contaminante migra através da difusão molecular. A substância se espalha por difusão mesmo em condições hidrostáticas (v=0).

*Figura 9: Mecanismos de transporte: Dispersão. Diferença de velocidade de fluxo nos poros do solo faz com que a solução se disperse. Mecanismos de transporte = Dispersão + Advecção, Dispersão = Difusão + Dispersão hidrodinâmica.*



A **difusão molecular** é provocada por gradientes de concentração. Ela contribui consideravelmente para a expansão da distribuição de contaminantes somente se a velocidade de fluxo da água subterrânea for extremamente pequena. O coeficiente de difusão (ou constante de difusão) em água a 10℃, está a $10^{-9}$ m²/s. A constante de difusão define, nesse caso, que em uma redução da concentração em 1 mg/(m³·m) por segundo, $10^{-9}$ mg de contaminante são transportados por uma área de 1 m², verticalmente ao gradiente de concentração. Em geral, o efeito de difusão é excedido pela contribuição da dispersão devido à estrutura granular, causada por:

- Diferenças nos tamanhos dos poros
- Formação de um perfil de velocidade irregular dentro de um diâmetro de poros, e
- Desvio do fluxo devido a uma estrutura granular fixa o que resulta em curvas.

Na expansão dos poluentes em maiores distâncias (em relação à capacidade do aqüífero), a **macrodispersão** se torna dominante. É causada por heterogeneidades macroscópicas (por exemplo, lentes de areia e camadas) na permeabilidade, e as respectivas oscilações de fluxo. No caso de contaminantes em larga escala, no qual médias altas em profundidade são observadas, são responsáveis para a macrodispersão, em primeiro lugar, as diferenças verticais na permeabilidade.

A dispersividade devido à estrutura granular é um índice característico de solo. Ela cresce com a redução da porosidade (veja tabela 4-4), o crescimento da granulometria, a redução do grau de arrendondamento e o crescente grau de irregularidade do solo solto. A dispersividade transversal é, em geral, menor do que a longitudinal. A maioria dos conteúdos de água sofrem a **adsorção** na matriz do grão. Se essa for realizada rapidamente em comparação com o tempo de convecção, pode-se considerar um equilíbrio entre concentração dissolvida e adsorvida. A adsorção provoca um atraso do transporte das substâncias contidas na água. Dependendo da forma dos isotérmicos, as diferentes concentrações são retardadas de forma distinta.

Enquanto na convecção a difusão-dispersão e adsorção da massa de contaminantes permanece inalterada, nas **reações químicas e bioquímicas** há alteração do balanço de contaminantes. A maioria dos solventes clorados são constantes em águas subterrâneas por tanto tempo que as reações podem ser desconsideradas.

A descrição quantitativa do transporte de poluentes pode ser resumida em uma **equação de transporte** dependendo da situação de dados (relevante para a seleção das alternativas de remediação).

*Tabela 4-4: Porosidade de sedimentos e permeabilidade*

| Sedimento | Porosidade total (%) | Porosidade especifica (%) | Permeabilidade |
|---|---|---|---|
| Argila | 33 - 60 | 0,5 | muito baixa |
| Silte, areia síltica, argila arenosa | 35 - 50 | 3 - 19 | muito baixa a baixa |
| Silte arenoso, areia fina | 10 - 20 | 11 - 28 | alta a média |
| Cascalho | 25 - 50 | 12 - 35 | muito alta |

Foi constatado em estudos que os solventes clorados, em comparação com outros grupos de substâncias orgânicas, (BTEX, MKW e PAK) formam as maiores plumas de contaminação, com exceção das contaminações por fitoprotetores (veja a comparação ns figura 10, para a definição do conceito de “pluma” veja figura 11). O comprimento destas plumas de contaminação deve-se ao grande tamanho das fontes de contaminação de solventes clorados voláteis, as propriedades de dissolução e da baixa biodegradabilidade. Conforme mostra figura *10*, os comprimentos máximos das plumas de contaminação, conforme uma avaliação em aproximadamente 50 locais, são de 8.300 m para solventes clorados, 400 m para BTEX, 300 m para PAK e 160 m para MKW.

*Figura 10: Comportamento de poluentes dissolvidos na água: Extenções de plumas de contaminação.*

| | |
|---|---|
| **1) Óleo diesel**<br>**2) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - PAH**<br>**3) Hidrocarbonetos aromáticos voláteis - BTEX**<br>**4) Solventes clorados - Hidrocarbonetos clorados voláteis** | a) valores médios<br>b) valores máximos |

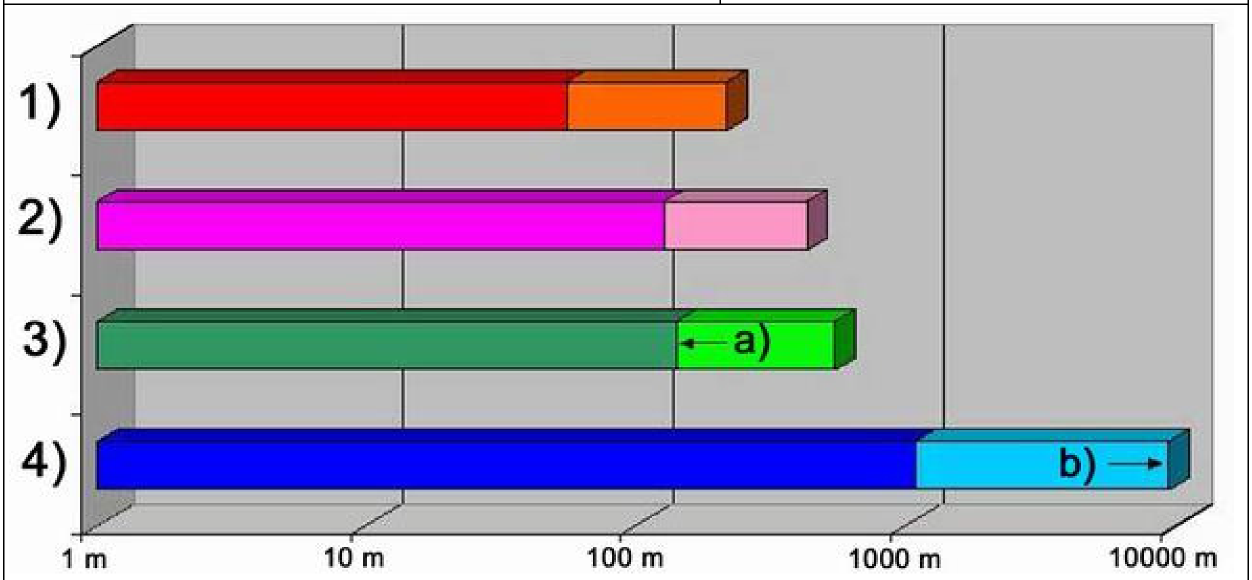
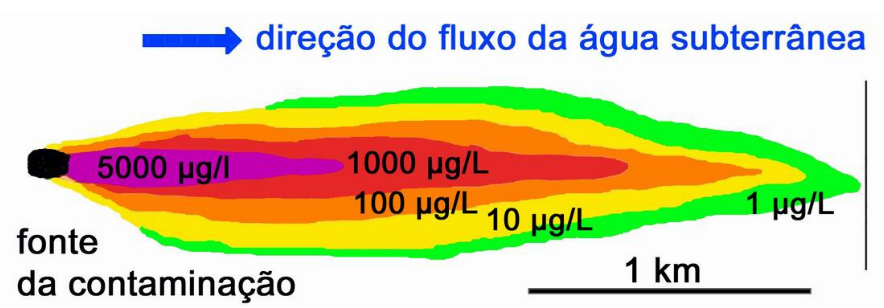



*Figura 11: Limite da pluma de contaminação definido pelo limite de detecção do método analítico ou pela lei (“Valores Orientadores”, Política Estadual, veja item 6.2).*



#### *4.5.2.2 Processos de retardamento e degradação*

Além da advecção, difusão e dispersão, a adsorção pela matriz rochosa tem um papel importante, sendo que a **adsorção** causa um retardamento na expansão dos poluentes.

Um fator decisivo para a extensão da adsorção de solventes clorados em diferentes tipos de solos de aqüíferos é o seu percentual de substâncias orgânicas sólidas finamente distribuídas como, por exemplo, restos de plantas, húmus. Se o teor de matéria orgânica for baixo, e puder ser desconsiderado como, por exemplo, em solos meramente minerais, os solventes clorados praticamente não são adsorvidos. O percentual de substâncias orgânicas sólidas pode ser registrado mais exatamente com o carbono organicamente ligado.

O Coeficiente de Partição de Carbono Orgânico ($K_{OC}$), também conhecido como coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção, é uma medida da tendência de um composto orgânico para ser adsorvido por solos ou sedimentos.

O grau de sorção de matérias orgânicas em substâncias orgânicas é descrito pelo valor $K_{OC}$ de acordo com a seguinte relação:

$$K_{OC} = Kd \times 100 / C_{org} \%$$

Nesse caso, o valor Kd representa o coeficiente de distribuição solo/água para o equilíbrio de poluentes. Uma vez que, para o levantamento dos dados Koc não estão disponíveis substâncias normativas, os valores da literatura exibem, dependendo do sistema existente, fortes oscilações. Em geral a sorção de solventes clorados aumenta conforme o aumento do grau de cloragem.

O $K_{OC}$ é específico para cada composto químico e é sumariamente independente das propriedades do solo. Os valores de $K_{OC}$ vão de 1 a 10.000.000. Um $K_{OC}$ alto indica que o composto químico orgânico se fixa com firmeza à matéria orgânica do solo, resultando que pouca quantidade do composto migra para as águas superficiais ou para os aqüíferos. Um valor baixo de $K_{OC}$ sugere a possibilidade do composto migrar. A tabela 4-5 apresenta os intervalos de valores do Coeficiente de Partição de Carbono Orgânico ($K_{OC}$) e as respectivas características de adsorção do composto aos solos.

*Tabela 4-5: Intervalos de valores do $K_{OC}$ e adsorção ao solo (fonte /22/).*

| Valores do coeficiente $K_{OC}$ | Adsorção ao solo |
|---|---|
| Menor que 10 | Muito fraca |
| 10 a 100 | Débil |
| 100 a 1000 | Moderada |
| 1000 a 10.000 | De moderada a forte |
| 10.000 a 100.000 | Forte |
| Maior que 100.000 | Muito forte |

A hidrosolubilidade de solventes clorados pode ser calculada com ajuda das relações empíricas a partir do **coeficiente de distribuição octanol-água** ($K_{ow}$[52], $P_{ow}$), coeficiente fácil de se determinar ou de se calcular a partir da estrutura do composto. É uma medida para a solubilidade em gordura de um composto (grau de **sorção** materiais orgânicos em substâncias orgânicas) e é definido (conforme /23/) da seguinte forma:

$K_{OW} = C_{oct}/C_W$ (C in mg/l)

Freqüentemente o valor Pow é informado como log $P_{ow}$.

Solventes clorados em águas subterrâneas são sorvidos quando o solo apresentar uma quantidade suficiente de substâncias orgânicas como ácidos húmicos, madeira fóssil, carvão, frações de cera, resinas e gorduras. A comparação de três solos com diferentes teores de substâncias orgânicas mostra a influência para a sorção de TCE. Com teores de 11,2 %, 2,2 % e 1,4 % de carbonos orgânicos, foram sorvidos 71 %, 45 %, e 39 % de TCE. A definição é reversível, e, via de regra, os solventes clorados podem ser facilmente remobilizados. Em caso de contaminações mais antigas, e ensaios a longo prazo com colunas no solo, a velocidade da reação biológica pode, no entanto, ser limitada devido à disponibilidade reduzida. Na água subterrânea contaminada, a adsorção reversível causa um efeito cromatográfico, de forma que diferentes substâncias são transportadas a diversas distâncias na pluma de água subterrânea.

Deve-se observar que a hidrossolubilidade de matérias orgânicas pode ser aumentada ou reduzida com a presença de outras substâncias na água. Para os produtos químicos aqui discutidos, especialmente substâncias de cadeias curtas com OH-COOH e grupos NH, podem atuar como agentes solventes. Exemplos para agentes solventes são ácidos graxos e álcoois, que também podem ocorrer em solos não contaminados em baixas concentrações, como produtos de decomposição microbianos de material vegetal. Mesmo se a concentração de um agente solvente for baixa, podem ser mobilizadas grandes quantidades de poluentes com o tempo. Em comparação, a solubilidade de compostos não polares na água salina é, geralmente, reduzida.

Observações práticas demonstram ainda que, tanto em águas subterrâneas oxigenadas como em águas subterrâneas que contém nitrato, não se pode contar com um retardamento de solventes clorados por processos de adsorção. Isso se deve ao fato de que substâncias orgânicas que também são responsáveis pela sorção seriam basicamente oxidadas pelo oxigênio ou nitrato (denitrificação), se estas fossem existentes. Se, todavia, a água for pouco oxigenada e reduzida, os efeitos de adsorção serão prováveis e pode-se contar com retardamentos do transporte de solventes clorados.

Na tabela 4-6 estão compilados alguns valores $K_{OW}$ retirados da literatura.

[52] O coeficiente de distribuição n-octanol-água $K_{OW}$ é um coeficiente de distribuição sem dimensão que informa a relação das concentrações de um produto químico em um sistema de duas fases de n-octanol e água. Um $K_{OW}$ alto significa forte hidrofobia e uma forte tendência para a sorção na matriz de solo orgânica.

*Tabela 4-6: Coeficiente de Partição Octanol/Água ($K_{OW}$) para os solventes clorados selecionados.*

| Substância | Fórmula | Log K | $K_{OW}$ |
|---|---|---|---|
| Tetracloroetileno | $C_2Cl_4$ | 2,88 (2,60) | 759 (398) |
| Tricloroetileno | $C_2HCl_3$ | 2,29 | 195 |
| 1,1,1,-Tricloroetano | $C_2H_3Cl_3$ | 2,17 (2,49) | 148 (309) |
| Diclorometano | $CH_2Cl_2$ | 1,25 | 17,8 |
| Clorofórmio | $CHCl_3$ | 1,97 | 93 |

Uma medida compreensível para o atraso é o fator de retardo ou atraso $R_f$.

O fator de retardo $R_f$ é dado por:

$$R_f = 1 + \frac{\rho\, K_D}{\theta_{fc}} + \frac{\delta H}{\theta_{fc}}$$

onde:

- $\rho$ (kg · m$^{-3}$) é a densidade total do solo
- $K_D$ (m³ · kg$^{-1}$) é o coeficiente de sorção do composto no solo
- $\theta_{fc}$ é o conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo
- $\delta$ é a porosidade do solo ou o conteúdo volumétrico de ar do solo
- $H$ é a constante adimensional da lei de Henry ou o coeficiente de partição do composto entre a água e o ar.

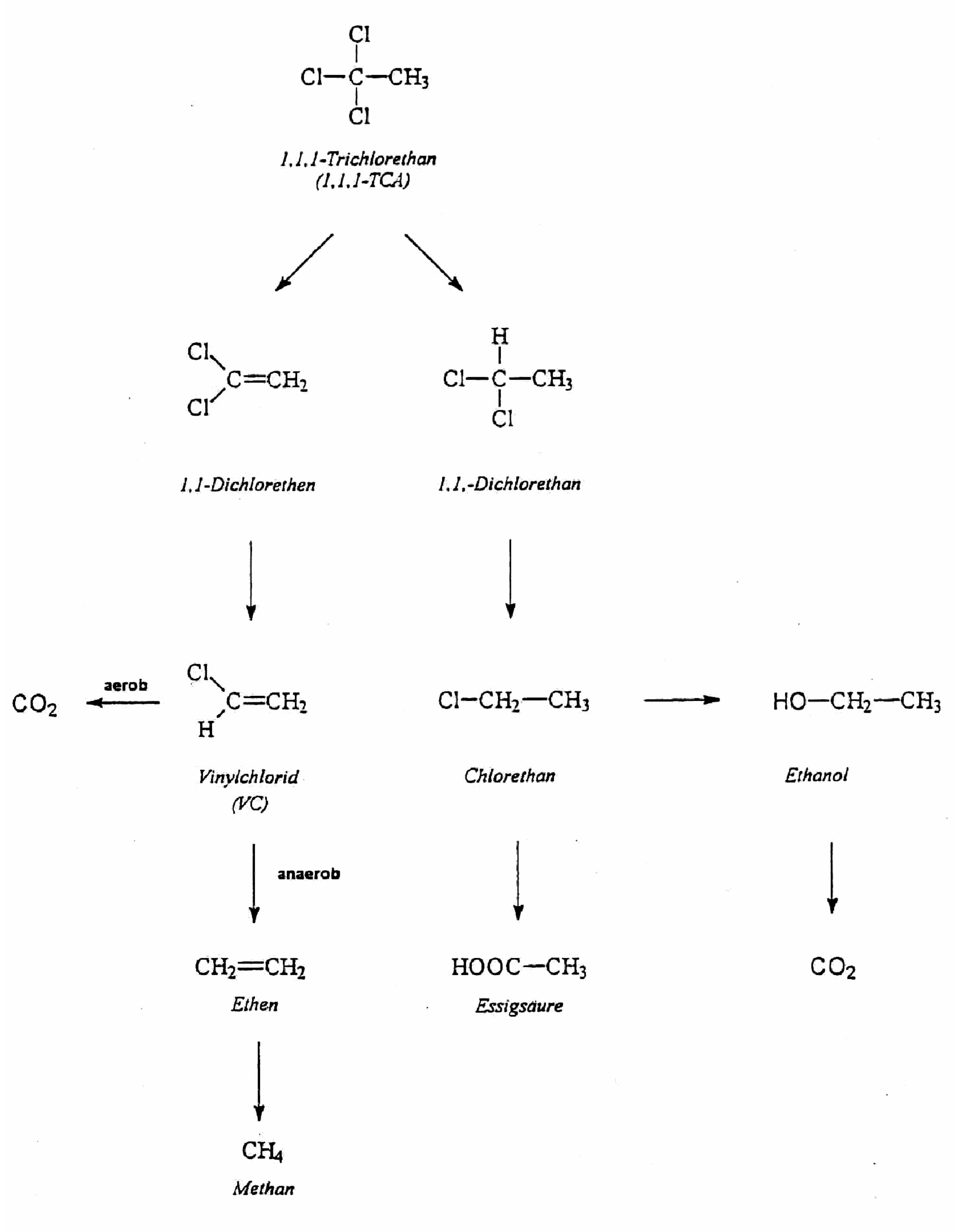
Deve-se observar que os componentes orgânicos, geralmente, não estão distribuídos uniformemente no aqüífero. Determinadas camadas com alto teor de carbono podem fazer com que a quantidade total de solventes clorados existentes no solo seja muito maior do que a soma das quantidades dissolvidas em água e presente na fase pura. Assim, a duração de medidas de remediação pode ser prolongada consideravelmente. No cálculo da velocidade de expansão a consideração $R_f = 1$ é a mais conservadora.

**Processos de retenção só retardam a expansão de poluentes, mas em geral não provocam uma redução da concentração total.**

A degradação microbiana de solventes clorados (veja item 12.3.2.2) foi analisada intensivamente no mundo inteiro (por exemplo, pesquisas de Fogel & Mc Carty e Kohler-Staub et al., 1985, veja as fontes /24/ e /25/) e pode ser resumida da seguinte forma:

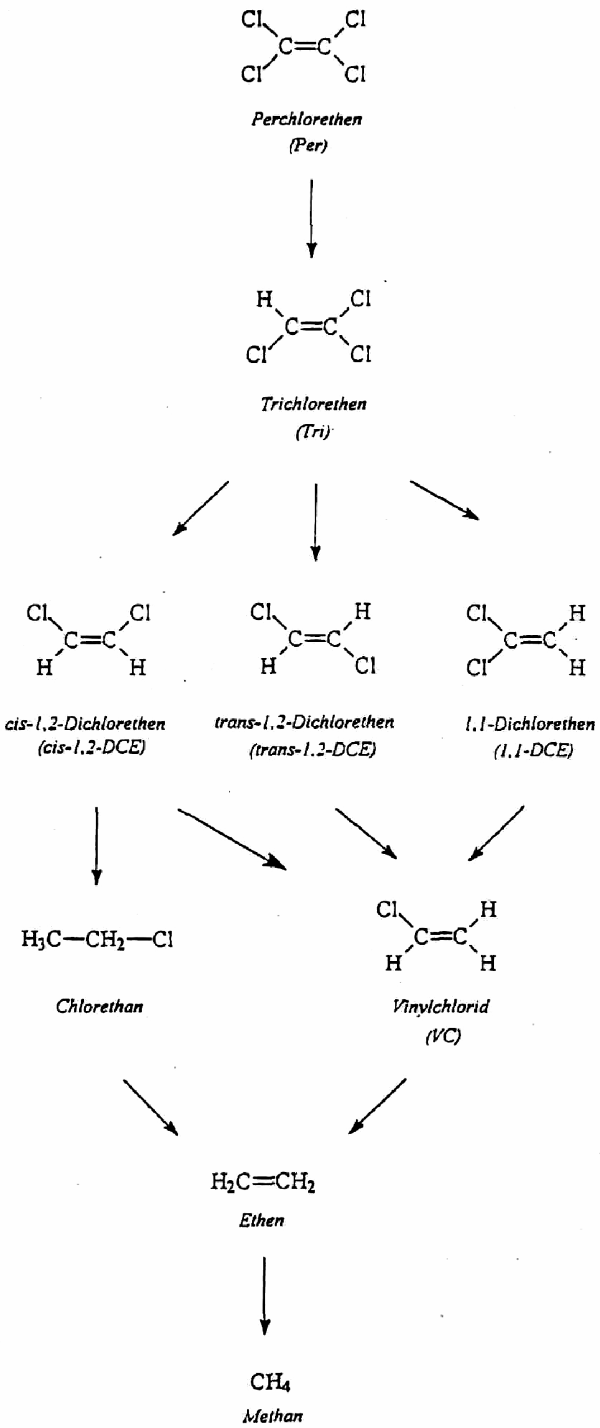
Os compostos altamente clorados infiltrados na maioria das contaminações, como tetracloroeteno (PCE) e 1,1,1-tricloroetano (TCA), praticamente não podem ser agredidos em condições aeróbicas, ou seja, com oxigênio. A transformação de PCE (tetracloroeteno, “PER”) como substância inicial de TCE só pode ocorrer em condições anaeróbicas (declorificação cometabólica anaeróbica). Por outro lado, a posterior degradação de cloroeteno a partir de TCE (tricloroeteno, “TRI“) é possível tanto de forma anaeróbia como também aeróbia (veja figura *12*).

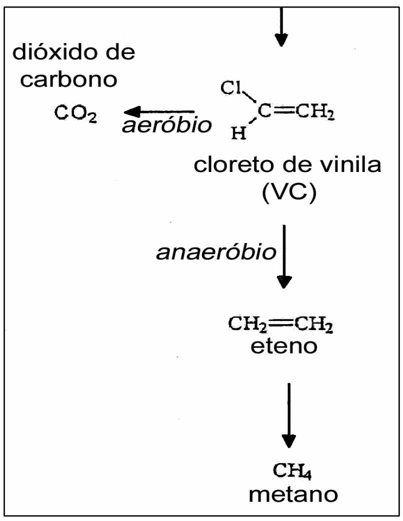
*Figura 12: Decomposição de TCA (fonte: /26/).*



No decorrer da declorificação, cada etapa é realizada mais rapidamente, na fase aeróbica a taxa de degradação por epóxidos de cloro aumenta (os epóxidos de cloro se decompõem espontaneamente, formando outros produtos livres de cloro ou mineralizados pelos denominados microorganismos em condições simples). Em condições aeróbias, o PER é estável. O 1,1,1-tricloroetano também pode ser declorado redutivamente de forma co-metabólica anaeróbia, sendo que os metabólitos também podem ser substratos para a degradação aeróbica (veja figura 13).

*Figura 13: Decomposição de TCE ("Per") em condições anaeróbicas (fonte: /26/).*



Como evidenciou-se na avaliação das contaminações na indústria metalúrgica, o PCE é dominante em relação ao TCE e 1,1,1-TCA. Além dos compostos iniciais PCE e TCE os produtos de decomposição cis-DCE e VC contribuem consideravelmente para a construção de espectros de solventes clorados. Os processos de degradação microbiológicos podem progredir até que cis-DCE e VC surgem como contaminantes principais. Além disso, a composição dos respectivos solventes clorados voláteis (PCE - TCE - cis-DCE - VC) permite conclusões sobre as limitações dos processos microbiológicos que ocorrem em águas subterrâneas. O que chama atenção é que muitas vezes o PCE é dominante a percentuais acima de 90 a 100 %, sem que haja indícios para a formação de processos de decomposição. Em compensação, o percentual cis-1,2-DCE em outras contaminações pode estar acima de 50 até no máximo 90 % dos teores totais de solventes clorados voláteis (fonte /5/).

Até o momento temos conhecimento de quatro mecanismos diferentes para a declorificação de hidrocarbonetos clorados:

- Desalogenação tiolítica
- Desalogenação hidrolítica
- Desalogenação oxidativa
- Desalogenação redutiva

Na tabela 4-7 está resumido o comportamento de decomposição de solventes clorados (transformação e mineralização no ar, no solo e na água subterrânea). Outras informações sobre o comportamento de decomposição de solventes clorados constam em /29/ e /30/.

*Tabela 4-7:* Apresentação do comportamento de decomposição de solventes clorados (transformação e mineralização no solo e na água subterrânea); dados da fonte /28/.

| Solvente clorado | Comportamento de degradação |
|---|---|
| **Tricloroeteno (TCE, "Tri")** | **no ar** com formação de radicais OH de cloreto de carbonila e fosgênio, cloreto de dicloroacetil, clorofórmio e CO, ácido acético de tricloro e cloreto de acetila;<br>**degradação na água subterrânea:** em algumas amostras transformação muito longa, possivelmente hidrólise;<br>na água subterrânea contaminada transformação anaeróbica para isômeros de dicloroeteno e cloreto de vinila;<br>períodos de semidegradação para a transformação estimados a partir dos dados de laboratório:<br>0,3 a em maiores concentrações; mínimas em baixas concentrações (microbianas); 0,9 a (hidrólise);<br>**degradação no solo:** em solos arenosos em geral por volatilidade, sem transformação; mineralização é incentivada pelas raízes de plantas; após 4 meses não pode mais ser verificado, em 55 % ligado a componentes do solo; no solo em condições anaeróbicas transformação microbiana para 1,2-dicloroeteno e não para 1,1-dicloroeteno |
| **Tetracloroeteno (PCE, "Per")** | **no ar** com formação de radicais OH de fosfogênio e cloreto de tricloroacetílico;<br>na água por hidrólise lenta formação de ácido acético tricloro e ácido clorídrico;<br>transformação anaeróbica em tricloroeteno, isômeros de dicloroeteno e cloreto de vinila;<br>em condições anaeróbicas (culturas bacterianas de águas subterrâneas e estrume) período de semidegradação 34 dias;<br>**degradação na água subterrânea:** períodos de semidegradação para a transformação estimados a partir dos dados de laboratório: microbiana (anaeróbica) <2 dias, hidrólise 0,73 anos; em aqüíferos naturais não há transformação;<br>**degradação no solo:** microcosmo do solo com esgotos: 94 % volatilidade, 9 % no eluato; sem transformação em solo arenoso;<br>Período de semidegradação para a transformação: microbiana (anaeróbica) <2 dias, hidrólise < 1 ano |

| Solvente clorado | Comportamento de degradação |
|---|---|
| **cis-1,2-Dicloroeteno** | **no ar** com formação de radicais OH de cloreto de carbonila, ácido fórmico, HCl e CO, assim como cloreto de ácido oxálico;<br>na cultura mista de bactérias que oxidam metano (metanotróficas) formando produtos intermediários de epóxidos;<br>nas águas subterrâneas contaminadas transformação anaeróbica para cloreto de vinila e cloroetano, depois mineralização,<br>no sistema de água/lodo períodos de semidesintegração >730 dias;<br>**degradação na água subterrânea:** na água subterrânea anaeróbica em um trecho de fluxo de aproximadamente 500 m declorificação de tetracloroeteno com tricloroeteno para cis-1,2-dicloroeteno e cloreto de vinila |
| **Triclorometano (Clorofórmio)** | em condições anaeróbicas formação de diclorometano;<br>no sistema de água/lodo períodos de semidesintegração 36 d;<br>**degradação na água subterrânea:** não foi observada transformação alguma, períodos de semidegradação para a transformação estimados a partir dos dados de laboratório: 3.500 a,<br>por transformação microbiana: <2 d; <14 d; <44 d; 1,25 a;<br>**degradação no solo:** com microorganismos adaptados em solução em 27 dias 68 % redução da concentração de clorofórmio em condições aeróbicas; no solo arenoso não há transformação |
| **1,1,1-Tricloroetano** | com água na presença de metais decomposição com formação de HCl;<br>na água hidrólise lenta para cloreto de acetila, ácido acético e 1,1-dicloroeteno (mecanismo de hidrólise depende da temperatura);<br>nas águas subterrâneas formação abiótica de 1,1-dicloroeteno;<br>em condições metanogênicas transformação para 1,1-dicloroetano, cloroetano, ácido acético, 1,1-dicloroeteno e cloreto de vinila;<br>em condições anaeróbicas transformação abiótica em 1,1-dicloroetano e em 1,1-dicloroeteno;<br>**degradação na água subterrânea:** declorificação abiótica (20°C, pH=7) com k=0,11 a; período de semidegradação 2,8-19 a;<br>**degradação no solo:**<br>microcosmo do solo com esgoto: aproximadamente 89 % volatilidade, 16% no eluato |

### 4.5.3 *Expansão como fase gasosa*

A alta volatilidade da maioria dos solventes clorados provoca uma evaporação rápida dessas substâncias, mesmo na zona não saturada, se esta não apresentar uma permeabilidade muito baixa. Em torno do corpo de solventes clorados forma-se uma camada de componentes gasosos, cuja concentração diminui com a distância (veja as áreas pontilhadas na figura 8: área em torno de 1), 4), 5), 6) e 8), página 93). O corpo original dos solventes clorados se dissolve tão lentamente em um corpo gasoso, que perde cada vez mais os seus contornos originais. Devido à densidade relativamente alta dos vapores, estes tendem a descer, expandindo – se houver permeabilidade suficiente – preferencialmente na zona capilar.

Os compostos migram apesar de sua densidade relativa também em direção à superfície do solo, uma vez que ocorre uma redução de concentração em direção a esta. A evaporação subterrânea pode ser considerada vantajosa, por permitir que os vapores se difundam em direção à superfície do terreno, passando para a atmosfera. Por outro lado, a zona gasosa, que em volume e área é provavelmente algumas vezes maior do que o corpo de fase de solventes clorados original, e apresenta uma grande superfície de contato entre a umidade de retenção e percolação e a fase gasosa, provocando, por sua vez, um foco de contaminação maior para a zona de dissolução na água subterrânea. A evaporação subterrânea dos solventes clorados é provavelmente o motivo principal pelo qual freqüentemente não são mais encontradas fases de solventes clorados (saturação residual) nos pontos de amostragem, se os acidentes tiverem ocorrido há muito tempo. O efeito de difusão dos solventes clorados na área de saturação também não pode ser subestimado. A partir da zona de dissolução no aqüífero, já afastada do

foco de contaminação, ainda podem difundir vapores para a zona insaturada, subindo até a superfície do solo. Com ajuda de análises do vapor do solo, a zona de dissolução pode ser controlada em determinadas condições.

Os principais parâmetros para o transporte de solventes clorados na zona insaturada são:

- A porosidade efetiva com o respectivo valor de permeabilidade.
- A velocidade de difusão das respectivas substâncias químicas.
- Umidade do solo.
- O comportamento de adsorção do solo.

Além disso, a pressão do vapor, a hidrossolubilidade, o quociente de distribuição água/ar e a constante Henry do poluente são importantes.

O comportamento (evaporação) dos componentes voláteis dos solventes clorados, existentes tanto em fase como em dissolução, pode ser usado da seguinte forma na avaliação de contaminações:

- Para delimitar o solo diretamente contaminado.
- Para verificar a expansão dos contaminantes no aqüífero.
- Para buscar o foco de poluentes ou da causa da contaminação.

A identificação de uma contaminação da água subterrânea depende basicamente dos seguintes pontos:

- Da concentração de poluentes na água subterrânea.
- Da distância entre a superfície do solo e a superfície da água subterrânea (zona de aeração).
- Dos parâmetros pedológicos e geológicos.
- Das precipitações e do teor de água na zona insaturada.

Em um caso real pode ser observado, que as concentrações na água subterrânea se refletem perfeitamente nas concentrações medidas no vapor do solo: nos casos em que os valores de vapor de solo estavam consideravelmente acima dos teores background, mesmo poucos microgramas de solventes clorados por litro de água subterrânea se refletem nas concentrações de compostos voláteis no vapor do solo, quando se trata de um aqüífero raso com material arenoso.

Um outro caso mostrou, com profundidade semelhante do aquifero, devido à inclusão de sedimentos argilosos, uma redução sensível da representativitade das amostras de vapor do solo para a contaminação da água subterrânea. Um valor de medição significante do vapor de solo só pode ser esperado a partir de, aproximadamente, 25 mg/L de teor de contaminantes na água subterrânea. O aumento das zonas insaturadas em material arenoso reduzem a possibilidade de comprovação de contaminações na água subterrânea por meio das medições no vapor do solo.

### 4.6 Comportamento de solventes clorados em meios fraturados

Para o solo, que geralmente se sobrepoem às rochas duras, aplicam-se analogamente as explicações que fornecemos para os meios porosos. Se a capacidade de retenção da camada de solo não for suficiente, os solventes clorados entrarão nas fraturas. Aqui os solventes clorados migram verticalmente, alcançando a base no aqüífero, na qual eles expandem (veja figura 14).

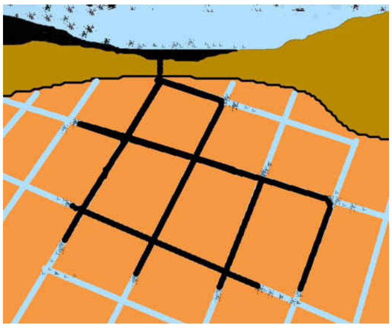


*Figura 14: Transporte de fase livre no aqüífero fraturado: Expansão rápida gravitacional de veios ou canais de solventes clorados nas fraturas mais abertas no fundo.*

Segundo informações atuais, é improvável que, em fraturas naturais com larguras acima de 0,5 a 0,2 mm, sejam retidas quantidades consideráveis de solventes clorados tanto na zona insaturada como na zona saturada como saturação residual; a capacidade de retenção praticamente pode ser considerada zero. Somente nas fraturas mais finas, de 0,5 a 0,2 mm, pode-se, dependendo da característica das paredes das fraturas, verificar uma retenção considerável de solventes clorados em forma de manchas nas fraturas. Essa faixa de saturação residual em fraturas mais finas provavelmente só pode ser considerada no caso de um fraturamento muito intenso. Na zona insaturada os processos de evaporação geralmente têm um papel importante quando os solventes clorados escorrem como uma camada fina pelas paredes das fraturas. Como a saturação residual pode ser desconsiderada especialmente nas fraturas mais abertas, nas quais provavelmente descem as quantidades maiores, também não ocorrerá transporte considerável de solventes clorados dissolvidos. Somente da superfície dos solventes clorados, que desceu até a base do aqüífero, podem ser difundidos solventes clorados, que serão carregados e transportados pela água. Comparando o processo de migração dos solventes clorados como fase em meios porosos aos processos em meios fraturados, podemos constatar que a possibilidade de uma infiltração de solventes clorados em áreas mais profundas, às vezes até a base do aqüífero, é muito maior em condutores fraturados do que em condutores porosos[53]. No entanto, a partir de um determinado tamanho das fraturas, isso não tem mais relevância em termos de condução dos solventes clorados até as áreas mais profundas.

[53] Por exemplo, comparável à situação do aqüífero Guarani e do aqüífero fraturado inferior no embasamento cristalino

# 5 Medidas de levantamento e investigação

## *5.1 Levantamento histórico / investigação histórica*

### 5.1.1 *Objetivo*

A investigação histórica tem o objetivo coletar todas as informações disponíveis sobre uma área suspeita sem realizar medidas de levantamento técnico. As investigações deverão descrever especialmente o desenvolvimento histórico e fornecer uma visão detalhada sobre as diferentes influências. Assim é realizada uma primeira avaliação dos bens a serem protegidos para o levantamento do potencial de risco e as demais necessidades de ação.

Como todas as demais medidas necessitam de grandes gastos financeiros, deve-se criar bases de avaliação fundamentadas mediante seleção de todos os documentos disponíveis.

Isso significa que as fontes que, a princípio, já foram usadas para levantamentos prévios, serão sujeitas a uma avaliação mais detalhada. Mais importante ainda é a informação prévia do local, que deverá ser fundamentada através de uma documentação fotográfica. Para a colaboração das pessoas afetadas, e para identificar os responsáveis pela posterior remediação, é importante verificar quem é o proprietário, operador e/ou usuário.

As empresas e consultores contratados para o levantamento histórico devem ser adequadamente capacitados.

O objetivo da pesquisa histórica consiste:

- No mapeamento exato do local.
- Na apresentação da situação geológica e hidrogeológica do local.
- Na reconstrução das instalações (da fábrica), eventos singulares, instalações de tratamento de efluentes e lixo e outras aplicações relevantes para o meio-ambiente.
- No levantamento e avaliação das substâncias utilizadas, processadas, eliminadas ou armazenadas, das quantidades e propriedades ecoquímicas (mobilidade, toxicidade, persistência).
- Na compilação e avaliação de dados de outras análises já existentes.
- No primeiro mapeamento de áreas potencialmente contaminadas.
- No levantamento da situação legal em relação à responsabilidade civil do causador.
- No levantamento de outras aplicações relevantes para o meio-ambiente.
- Numa primeira avaliação referente ao bem a proteger.

### 5.1.2 *Trabalhos prévios*

A condição para uma realização adequada do levantamento histórico é a descrição exata e clara do motivo, objetivo e do volume dos trabalhos e as informações a serem consideradas. Todas as informações em relação à posição, tamanho e os dados, fatos e levantamentos já existentes no local com suspeita de contaminação deverão ser disponibilizadas, na medida em que forem existentes:

- Mapa de localização com representação do local com suspeita de contaminação.
- Dados referentes ao local, dos levantamentos e registros federais e estaduais.
- Mapas dos locais históricos e atuais, de preferência na escala 1:1.000.
- Mapas temáticos (geológicos e hidrogeológicos).
- Resultados de investigações já realizadas.

- Carta de legitimação ou contrato.
- Autorização de acesso.
- Lista de tipo e local de encontro dos documentos existentes (projetos de construção, mapas e fotos aéreas, documentos das concessionárias de água, etc.).
- Essas informações deverão ser complementadas pelo contratado, se não estiverem completas.

Antes de iniciar as investigações, os seguintes trabalhos prévios deverão ser realizados junto com o contratante:

- Definição de um programa de pesquisas.
- Definição da situação proprietária do local.
- Levantamento de testemunhas.
- eventualmente coordenação e preparo de trabalho de publicidade.

Para preparar as demais etapas de trabalho é realizada uma primeira visita no local (veja item 5.1.4).

### 5.1.3 *Avaliação dos documentos existentes*

#### *5.1.3.1 Avaliação de arquivos*

Uma base importante para identificar o desenvolvimento histórico é o estudo de arquivos, documentos e mapas. No entanto, a informação "proveniente de arquivos" necessita do conhecimento das fontes nos arquivos e nas autoridades e de seu teor de informações em relação à tarefa colocada. É importante pesquisar, entre outros:

- Fotos aéreas multitemporais.
- Listas históricas de endereços.
- Índices de comércio.
- Índices de autoridades.
- Planejamento urbano, zoneamento, etc.
- Mapas topográficos de diferentes escalas.
- Mapas geológicos e hidrogeológicos.
- Documentações técnicas.

No mais podem ser mencionados:

- Crônicas e publicações de aniversários dos municípios, empresas e associações.
- Trabalhos científicos nas Universidades, Faculdades Técnicas e Escolas Técnicas Superiores.
- Relatórios de conferências.
- Perícias.
- Documentações técnicas.
- Anuários estatísticos.

#### *5.1.3.2 Pesquisas em arquivos*

Consultas em arquivos, com autoridades, secretarias e outros detentores de informações são um primeiro passo no âmbito de uma pesquisa histórica. Deve-se considerar, de preferência, as seguintes instituições, entre outras:

- Arquivos de empresas
- Arquivos federais e estaduais
- Arquivos distritais e municipais
- Institutos topográficos
- Secretaria da Fazenda e outras autoridades
- Secretarias de Meio-Ambiente estaduais, Secretarias Federais de Águas e Esgotos, corregedorias ou semelhantes
- Câmaras de Indústria e Comércio

Informações para a criação de um cadastro de áreas contaminadas em São Paulo encontram-se no Site da CETESB[54]:

http://www.ambiente.sp.gov.br/areascontam/gerencia_areas/ativi_produtos.htm

#### *5.1.3.3 Avaliação de Fotos aéreas*

Uma fonte de informações importante no registro são imagens aéreas. Especialmente a avaliação de fotos aéreas multitemporais e mapas históricos e topográficos (avaliação multi-temporal de mapas) informa sobre a localização, área, desenvolvimento e mudanças históricas. As informações ainda podem ser melhoradas na avaliação estereoscópica.

A avaliação multi-temporal de fotos aéreas pode fornecer informações sobre as seguintes questões para o levantamento de um local com suspeita de contaminação:

- Localização topográfica e expansão espacial
- Desenvolvimento do local
- Realização de instalações planejadas (verificação dos projetos industriais)
- Modelagens de terrenos (sedimentaçãoes, mudanças no terreno etc.)
- Mudanças na vegetação/distúrbios de vegetação
- Eventos singulares (incêndios, explosões, etc.).

[54] O Projeto CETESB GTZ desenvolve, desde 1993, metodologias de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (AC) que abrangem a identificação, registro, investigação e remediação destas áreas.

### 5.1.4 *Visitas ao local, documentações fotográficas, entrevistas*

A visita ao local tem um grande significado no âmbito do levantamento histórico, que soluciona tarefas específicas do local. Ela pode proporcionar uma idéia geral da área considerada, mas também informações sobre o uso atual do local e seu ambiente, mudanças de uso e seus motivos, danos na vegetação, focos de contaminação, eventos especiais e possíveis bens a proteger que estão em risco.

As seguintes atividades são recomendadas:

- Localização das áreas suspeitas e comparação com registros de mapas existentes pela avaliação de fotos aéreas.
- Descrição do estado das localidades antigas (por exemplo: pontos de suspeita de contaminação no âmbito das tecnologias levantadas, depósitos antigos, existência de chorume, anomalias na vegetação, cobertura, etc.).
- Levantamento da expansão da área.
- Identificação do uso do entorno.
- Identificaçaõ de poços de monitoramento e poços de captação existentes.
- Documentação fotográfica.

Após a conclusão de todas as pesquisas, é realizada uma segunda visita mais detalhada ao local suspeito, considerando as medidas de proteção de trabalho e segurança necessárias. O responsável já tem conhecimentos precisos do histórico do local, o que pode ajudar no mapeamento e na identificação de prédios e instalações existentes.

Na visita ao local deverão ser esclarecidas as seguintes questões:

- Quantidade e estado dos prédios históricos e instalações de efluentes e resíduos.
- Grau de impermeabilização do terreno.
- Medidas construtivas não documentadas, alterações no terreno, etc.
- Mutações/distúrbios em flora e fauna.
- Uso atual (local de operações, produção, uso residencial, etc.).

A visita também deverá ser aproveitada para diálogos com moradores/usuários (veja item 5.1.5).

Dentro das empresas que usam solventes clorados, três áreas principais podem ser consideradas como fontes de contaminantes: estocagem, uso e manuseio na produção e eliminação.

Como quase todas as contaminações até o momento conhecidas baseiam-se em falhas em uma destas áreas deve-se, ao procurar possíveis focos de contaminantes, considerar especialmente estes itens:

**Estocagem**

- Carga e descarga de barris (unidades).
- Abastecimento de tanques: transbordamento, expansão devido ao calor, acoplamentos defeituosos, infiltração do conteúdo da mangueira.
- Tubulações e linhas.
- Bacias de contenção inadequadas: fissuras, juntas, revestimento, áreas não impermeabilizadas.

**Uso e manuseio na operação**

- Abastecimento de recipientes, transferência para outros recipientes,
- Tecnologia obsoleta: banhos de imersão (risco de levar contaminantes de um local para outro),
- Transporte dentro da área de produção.

**Eliminação**

- Descarga na canalização: tubulações não estanques, caixas separadoras,
- Estocagem de lixo: produtos de limpeza, aparas molhadas com solventes clorados, lodos que contém solventes clorados,
- Estocagem de restos de solventes e solventes usados para processamento (devolução), embalagens, áreas de estocagem.

Além disso, deve-se considerar nos levantamentos as particularidades das empresas, que também poderão ser verificadas como fontes de contaminação.

Na busca de focos de contaminantes deve-se atentar para **canalizações não estanques**. Estas podem ser uma fonte para contaminações pontuais, lineais ou difusas.

**Armazenamento de resíduos que contém solventes clorados** em aterros sanitários antigos também podem representar um foco de contaminação de águas subterrâneas.

### 5.1.5 *Entrevistas com testemunhas*

As entrevistas com testemunhas podem fechar lacunas de informações e também verificar ou precisar dados conhecidos. As entrevistas tornam-se ainda mais importantes se a busca nos arquivos fornecer poucas informações e mapas.

A entrevista com testemunhas deve ser considerada um procedimento complementar para a verificação ou complementação dos resultados de etapas de pesquisa anteriores.

Dentre as testemunhas contemporâneas devemos distinguir entre:

- Pessoas que tiveram uma relação com a área suspeita durante o uso (funcionários, moradores etc.).
- Antigos e posteriores usuários do local suspeito, por exemplo, colaboradores da empresa, moradores, proprietários de terrenos, etc.

O levantamento de informações das testemunhas deve ser realizado em forma de entrevista. Um checklist completo para a entrevista consta na tabela 5-1 Os relatórios de entrevista deverão ser anexados ao relatório do levantamento histórico. Na comparação com os documentos existentes, todas as informações deverão ser verificadas quanto à sua plausibilidade.

*Tabela 5-1: Checklist de dados históricos relevantes para entrevista com testemunhas contemporâneas durante o levantamento histórico de locais com suspeita de danos por solventes clorados.*

| **Levantamento de dados da entrevista com testemunhas contemporâneas** | |
|---|---|
| • Período de participação da testemunha | • Avarias / acidentes operacionais relevantes para o meio-ambiente (local / instalação); manuseio das substâncias (onde, quem, quais substâncias foram liberadas, quantidades) |
| • Período da informação | • Existência de substâncias residuais (como foram eliminadas ou onde foram armazenadas, quantidades) |
| • Operador do terreno | • Fornecedor(es) dos solventes clorados utilizados |
| • Proprietário do terreno | • Quantidade de solventes clorados utilizada / consumida por unidade de tempo |
| • Nome, endereço de outras testemunhas | • Armazenamento dos solventes clorados com informação do tipo de armazém / lote e do período (local, quantidades, tipo de produtos ....) |
| • Área de atuação das testemunhas | • Deposição de resíduos de solventes (onde, tipo de resíduos, quantidades, medidas contra a poluição de águas subterrâneas ....) |
| • Localização do local de trabalho | • Operações secundárias relevantes para o meio-ambiente (que tipo, onde, quando ...) |
| • Período de aplicação no local | • Existência de instalações de fábricas antigas |
| • Quais processos foram aplicados (limpeza, extração …) | • Danos para a saúde dos serviços na produção |
| • Tipo da instalação / tipo de armazenamento / forma de transporte, tubulações sobre o solo / subterrâneas etc. | • Poço(s) (fornecimento de água potável) |
| • Localização das instalações com informações sobre o período de funcionamento (onde no terreno, nos prédios, ao ar livre, selagem da área ....) | • Existência de fotos, mapas ou plantas antigas |
| • Quais solventes clorados ou misturas / preparados foram utilizados (informação de produto / marca, fontes) | • ***Todas as questões da visita no local*** |

Além dos itens mencionados no checklist, deverão ser observados e levantadas informações gerais. Deve-se observar especialmente que também pode haver outros poluentes relevantes na contaminação (solubilizante BTX, substâncias de suporte como óleos, graxas, etc.). Deve-se levantar também a localização de tubulações de descarga (esgoto, drenagem de água superficial), uma vez que estas representam possíveis pontos de infiltração de poluentes. Além disso, deverá ser verificado se houve reformas anteriores no local, especialmente se estas implicaram na transferência de áreas de operação / localizações de instalações relevantes.

A disposição de fornecer informações relevantes pode ser melhorada considerávelmente com uma ampla apresentação do motivo da entrevista e eliminando medos das pessoas afetadas (por exemplo, ex-funcionários) de uma possível "auto-incriminação".

### 5.1.6 *Levantamento do potencial poluente*

Os dados sobre o histórico de uso de um local com suspeita de contaminação, levantados no âmbito das etapas de pesquisa, muitas vezes não são suficientes para uma primeira avaliação do local. Muitas vezes os passos e processos de produção não estão suficientemente documentados, e, em muitos casos, não há plantas históricas de fábricas do local suspeito.

Dados detalhados sobre:

- O uso de instalações e componentes com uma determinada finalidade
- Perda no manuseio, vazamentos, emissões, eliminação de esgotos e resíduos
- Conseqüências e uso posterior

constam na fonte /27/ ("Levantamento setorial de de contaminações do solo – um primeiro passo para a estimativa de risco para antigos áreas industriais").

Para cada tipo de utilização são compiladas (na fonte /27/) as substâncias e compostos esperados e avaliados conforme o seu efeito nas vias de contaminação. O uso do inventário setorial não podem, em hipótese alguma, substituir as pesquisas no local. Ele deve ser usado como apoio técnico na estimativa do potencial de risco do local suspeito.

Como a avaliação de casos de contaminações na indústria metalúrgica já mostrou, o PCE domina sobre TCE e 1,1,1-TCA. Além dos compostos iniciais PCE e TCE, os produtos de decomposição Cis-DCE e VC também podem contribuir consideravelmente na distribuição dos solventes clorados voláteis encontrados no solo e na água subterrânea. Os processos de degradação microbiológicos (veja explicações no item 4.5.2.2) podem progredir de tal forma que Cis-DCE e VC se evidenciem como contaminantes principais.

### 5.1.7 *Comentário sobre a base jurídica*

Trata-se de um "Levantamento de informações sobre uma área suspeita de contaminação ou de uma área contaminada em um imóvel".

Durante o levantamento deve-se permitir o acesso a terrenos, áreas comerciais e de produção. Espaços residenciais só podem ser acessados para evitar perigo iminente. Se o acesso for recusado, este poderá ser reivindicado mediante multas e medidas institucionais.

## *5.2 Métodos de levantamento técnico não destrutivos*

O objetivo dos métodos de levantamento técnico não destrutivos é o levantamento das bases na pesquisa do local (veja item 5.1). Na visita[55] dos terrenos com equipamentos de medição e coleta de amostras, podem ser levantadas informações sobre os seguintes aspectos ou com as seguintes medidas:

- Visita ao local / documentação fotográfica, mapeamento
- Medição topográfica
- Medições de vapores na superfície
- Coleta de amostras de águas superficiais
- Medições do nível do lençol freático (se houver pontos de medição)
- Coelta de amostras de água subterrânea (se houver pontos de medição)
- Fotos aéreas (veja item 5.1.3.3)
- Métodos geofísicos (geoelétrica, geomagnética)

[55] No caso de fotos aéreas: sobrevôo

Os *métodos geofísicos* são técnicas indiretas de investigação das estruturas de subsuperfície, através da aquisição e interpretação de dados instrumentais, caracterizando-se, portanto, como *métodos não invasivos ou não destrutivos*. Essa metodologia permite avaliar as condições geológicas locais através dos contrastes das propriedades físicas dos materiais de subsuperfície, dentre estas, a condutividade ou resistividade elétrica, permissividade dielétrica, magnetismo, densidade, etc., que podem ter como origem as diferenciações litológicas e outras heterogeneidades naturais ou não.

Exemplos de métodos geofísicos:

- Geo-radar (Ground Penetrating Radar – GPR)
  - propriedade física: permissividade dielétrica;
  - princípio: onda eletromagnética refratada e refletida;
  - aplicação: caracterização geológica e hidrogeológica, localização de resíduos enterrados, localização de dutos e galerias subterrâneas, cubagem em aterros e lixões (e detecção de contaminação orgânica ou inorgânica).

- Eletromagnético indutivo (EM)
  - propriedade física: condutividade elétrica;
  - princípio: indução de campo eletromagnético no subsolo;
  - aplicação: definição das condições hidrogeológicas naturais, localização de resíduos, tambores e tanques enterrados, galerias subterrâneas (e delimitação de plumas de contaminação inorgânica).

- Eletrorresistividade (ER)
  - propriedade física: resistividade elétrica;
  - princípio: injeção de corrente no solo;
  - aplicação: caracterização hidrogeológica, determinação dos estratos geológicos, localização de resíduos enterrados (e mapeamento de plumas de contaminantes inorgânicos).

- Magnetometria (método magnético)
  - propriedade física: suscetibilidade magnética;
  - princípio: determinação de anomalias de materiais ferromagnéticos;
  - aplicação: localização de tanques, tambores e de resíduos metálicos ferrosos enterrados.

Mais informação veja no *site* da CETESB:
http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp, capítulo VI, seção 6200.

## *5.3 Métodos técnicos de análise em campo – Investigação orientativa*

Os dados e as explicações contidos nos itens 5.3.2 a 5.3.5 foram, em partes, citados e adaptados das fontes /7/, /9/, /31/ a /35/ e complementados, quando necessário.

Orientações a respeito dos procedimentos de investigação confirmatória podem ser obtidas no Capítulo VI, seções 6100 e 6200 do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", bem como nos "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" constante do site

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp e

http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf (no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis")

### 5.3.1 *Segurança e saúde ocupacional*

Aplicam-se analogamente as explicações do Capítulo 2, especialmente as dos itens 2.2.5 “Medidas de proteção administrativas”e 2.2.6 “Medidas de proteção individual”.

O princípio mais importante da segurança no trabalho é a obrigação do responsável pela investigação realizar a denominada estimativa de perigo (veja o item 2.1 “Legislação, aspectos legais, responsabilidades, “do MTE[56]).

Os pontos básicos da estimativa de perigo para o manuseio de substâncias de risco para “Trabalhos em áreas contaminadas” são:

- O levantamento das substâncias perigosas prováveis[57] ou existentes (“levantamento das substâncias perigosas”).
- O levantamento das propriedades perigosas destas substâncias (“análise de perigo”).
- O levantamento de áreas de trabalho e atividades com a estimativa de uma possível exposição em relação às substâncias perigosas (“análise da área de trabalho”).
- Compilação da análise de perigo e da análise da área de trabalho e a posterior avaliação destas informações (“avaliação de perigo”) e a definição das medidas de proteção resultantes desta.

Para a avaliação de perigo, no âmbito da coleta de amostra, os resultados do levantamento histórico (veja item 5.1) têm grande importância, uma vez que os dados referentes ao local são, via de regra, a única fonte de informações sobre as substâncias perigosas esperadas.

As medidas necessárias em relação à segurança de trabalho deverão ser adaptadas a cada situação individual. Deve-se também observar a seqüência das medidas de proteção. A aplicação de medidas técnicas, ou seja, a extração na fonte de emissão (neste caso: material perfurado altamente contaminado por solventes clorados / remoção de uma fase livre de solventes clorados!) ou outras formas de evitar ou reduzir a emissão tem – se puderem ser realizadas – sempre prioridade em relação ao equipamento de proteção individual.

As amostras deverão ser coletadas, por motivos de segurança de trabalho, por equipes de, no mínimo, duas pessoas. Um risco alto é o possível contato direto com contaminantes líquidos (fase livre de solventes clorados!), sólidos ou gasosos. Antes da coleta de amostras deve-se

---

[56] veja o *site* do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE): http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp

[57] isso não se aplica somente para solventes existentes como TCE e PCE etc., mas também para os seus produtos de degradação (por exemplo, VC), outros solventes aromáticos (por exemplo, BTEX) e outrs poluentes potencialmente existentes (por exemplo, pesticidas, metais pesados etc.)!

definir quais equipamentos de proteção individual deverão ser utilizados. O coordenador do trabalho de campo é responsável pela respectiva orientação de segurança de seus colaboradores. Em geral pode-se obter uma proteção mínima, considerando:

- Proteção da cabeça: Se os riscos de lesões na cabeça não puderem ser excluídas (especialmente em trabalhos de perfuração!), deverão ser usados capacetes (Proteção da cabeça: NR 06, ABNT.NBR 8221/2003).
- Proteção dos olhos: Se houver o risco de alguma lesão dos olhos, por exemplo, devido a pós finos ou líquidos que espirram, é necessário usar óculos de proteção ou viseiras. Se necessário pode-se colocar à disposição ainda lava-olhos.
- Proteção da pele e corpo: Para evitar o contato dérmico com material contaminado, deverá ser previsto, no mínimo, o uso de botas de segurança de obras, roupas de proteção contra produtos químicos descartáveis e luvas de proteção. Além disso, deverão estar disponíveis: água, produtos de limpeza, toalhas de papel, pomada protetora, material de primeiros socorros.
- Equipamento de proteção respiratória: Em caso de suspeita de poluentes voláteis ou gases, e, em geral, no trabalho em trincheiras deve-se operar constantemente um equipamento de alarme combinado, que pode medir, por exemplo, gases inflamáveis (metano), as concentrações de oxigênio, monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Adicionalmente, a qualidade do ar deverá ser monitorada periodicamente com tubo detector (solventes clorados, aromáticos). Em caso de risco por gases orgânicos são necessárias medições do ar respirado com equipamentos adequados como o PID. Com isso pode ser exibida a soma de uma grande quantidade de substâncias orgânicas. Em caso de prospecção e perfurações de grande porte, o equipamento de proteção respiratória é necessário devido a presença de pó.

Durante a coleta de amostras deve ser garantido que a danificação de bens materiais seja evitada. Se houver dúvidas, deve-se consultar os seguintes locais para a verificação de presença de tubulações ou cabos subterrâneos:

- Empresas de telecomunicação.
- Secretaria de construção civil.
- Operadores de empresas concessionárias de gás, luz, água, tubulações de alimentação e esgoto, tubulações a longa distância, e proprietários de terrenos.

Se houver tubulações perto dos pontos de perfuração e amostragem, o trabalho deverá ser realizado com mais cuidado. O curso das tubulações deverá ser registrado em mapas de campo. Além disso, deve-se verificar, antes dos trabalhos, o ponto de sondagem com um detector de metais (veja fotos 19B, C).

### 5.3.2 *Estratégia e plano de investigação*

Orientações a respeito do procedimento podem ser obtidas no capítulo VI, seção 6300 do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/.

O objetivo da amostragem do solo (fonte /9/) é assegurar a obtenção de informações confiáveis a respeito da existência, concentração e distribuição de determinadas substâncias na área investigada, de acordo com o objetivo da fase de investigação para a qual foi desenvolvida.

Dessa forma, os seguintes fatores devem ser considerados na elaboração de um plano de amostragem do solo:

a) Distribuição dos pontos de amostragem.

b) Número de pontos de amostragem.

c) Profundidade de amostragem.

d) Quantidade de amostra necessária – tamanho da amostra.

e) Amostras simples e compostas.

f) Protocolo de amostragem e preparação de amostras de solo.

g) Técnicas de amostragem.

Em relação aos pontos a) e b) (veja os itens 5.3.2.1 e 5.3.2.2) as definições valem analogamente para a coleta de vapores de solo.

#### *5.3.2.1 Alocação e quantidade de pontos de coleta de amostras*

No início dos preparativos para a amostragem deverá ser decidida a estratégia de amostragem. Definições padronizadas da estratégia de amostragem para obter amostras de substâncias sólidas ainda não existem. A melhor condição para uma amostragem sensata e com valor de informação é sempre um bom levantamento histórico. Quanto mais detalhadas as informações sobre o histórico de uma área ou um local suspeito, mais eficientemente poderá ser planejada a investigação técnica. A alocação dos pontos de amostragem deverá ser realizada considerando os seguintes aspectos:

- O objetivo específico da investigação (levantamento para orientação, investigação detalhada, planejamento de remediação).
- Diferenças de matriz (tipo de solo, estratigrafia, saturação).
- Utilização anterior, existente e possivelmente planejada da área.
- Fatos referentes ao caso individual (das informações obtidas até o momento, por exemplo, construção, tubulações de alimentação e destinação de resíduos).

Ao definir os pontos de sondagem e amostragem deve-se distinguir entre uma alocação regular *em forma de malha* e uma alocação *aleatória*. Como base para os dois processos deve-se realizar sempre uma avaliação do levantamento histórico, assim como uma visita de reconhecimento da área a ser examinada, uma vez que o conhecimento exato do local é uma condição prévia para a definição sensata dos pontos de sondagem. Além disso, deve-se esclarecer antes do início dos trabalho, se há no solo instalações como cabos de eletricidade, cabos de telefone, tubos de água, esgoto e gás (veja item 5.3.1).

Se, para uma área suspeita, não houver indícios concretos sobre focos de contaminação em potencial, é importante aplicar uma malha de sondangens em toda a área examinada. Uma alocação mais densa dos pontos da malha é recomendada para um levantamento mais exato.

Se, em áreas suspeitas de contaminação, houver *focos de contaminação em locais conhecidos* (em geral em localizações com uso e manuseio de solventes clorados, armazenamento de barris, etc. ), as primeiras amostras deverão ser coletadas na área onde se suspeita focos de contaminação. Todas as observações durante os trabalhos de sondagem e amostragem são importantes, para que a estratégia ainda possa ser adaptada no local. Os pontos da

amostragem propriamente dita deverão ser topograficamente levantados (com uma exatidão de decímetros) e registrados nos mapas de localização. Para as amostras de solo, não pode ser coletadas amostras compostas na análise de contaminações por solventes clorados (volatilidade dos solventes clorados!). A coleta de amostras é realizada conforme as definições no item 5.3.8.2.

Em princípio deve-se observar que qualquer malha de pontos de amostragem, sistemática ou não, só pode oferecer informações pontuais sobre a estrutura do solo ou contaminações em potencial. Possíveis contaminações entre os pontos de amostragem não são identificadas.

#### *5.3.2.2 Alocação horizontal*

As recomendações gerais existentes recomendam, além de /9/, no caso de distribuição de contaminantes desconhecida*,* principalmente uma alocação emmalha regular dos pontos de coleta. No caso de amplas informações prévias, as malhas podem ser planejadas mais exatamente e não precisam ser distribuídas igualmente em toda a área analisada.

Em geral, em áreas menores do que 10.000m², recomenda-se, além de /9/, uma malha com distância de de 30m a 50m entre os pontos, em caso de áreas maiores recomenda-se uma malha com até 100m entre os pontos. Para áreas de uso sensível como, por exemplo, playgrounds, campos de futebol, jardins e hortas, além de áreas de proteção de água potável (existente na Alemanha), deverá ser coletada uma amostra a cada 200m². Em outras áreas é recomendado coletar uma amostra por 1.000m² a 5.000m².

Para uma investigação preliminar, geralmente considera-se suficiente um espaçamento de 25% a 30% do comprimento lateral da área a ser analisada para os pontos de coleta, no máximo 100 m. Todavia, mesmo em áreas muito pequenas, deve-se coletar sempre, no mínimo, quatro amostras. Uma *malha circular* é especialmente adequada para uma delimitação exata de focos de contaminação conhecidos de áreas pequenas. Conforme ISO/DIS 10381-1, as amostras são coletadas em torno das linhas que cortam os círculos em torno do centro de contaminação. Os pontos de coleta são definidos nos cortes dos círculos com os oito principais pontos cardeais. Se, em relação à posição exata dos focos de contaminação, ainda houver inseguranças, esse método deverá ser utilizado juntamente com uma malha regular.

A posição e a quantidade dos pontos de amostragem para um levantamento mais detalhado, depende dos resultados da investigação preliminar e do respectivo objetivo da análise. Seria ideal se, em áreas nas quais foram reconhecidas zonas de problemas, as *malhas fossem densificadas* ou complementadas. Na decisão sobre o tamanho da grade no caso concreto, deve-se incluir o tamanho esperado da área contaminada e da probabilidade máxima aceitável de não se descobrir uma área desse tamanho. A questão da probabilidade de não se encontrar uma área depende do potencial de perigo. O potencial de perigo pode ser estimado considerando a toxicidade dos poluentes suspeitos e sua possível migração.

#### *5.3.2.3 Intervalos e profundidades de amostragem (solo)*

Em áreas suspeitas de contaminação ou contaminadas, a distribuição das substâncias contaminantes deve ser investigada tanto no sentido horizontal (superfície do solo), quanto no vertical (perfil do solo). Entretanto, a profundidade de amostragem do solo variará de acordo com alguns fatores que influenciam a distribuição dos contaminantes nesse meio, tais como (fonte /9/):

- Natureza da contaminação (substância)
- Tipo de solo
- Condições do local (uso atual e passado)

Além do potencial de distribuição do contaminante ao longo do perfil do solo, devem ser consideradas, também, as vias de exposição.

O "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB apresenta no capítulo VI, seção 6300, Quadro 6300-5, a recomendação da norma ISO/DIS 10381-1 para a profundidade de amostragem[58], de acordo com o uso do solo e as vias de exposição (veja fonte /9/).

A maioria das instruções existentes recomendam, para garantir a representatividade dos resultados da investigação, a coleta de uma amostra *em cada troca de camadas*, no caso de alterações organolépticas, mudanças na composição, estado e cor do solo ou resíduo. Se o solo for homogêneo deverá ser *coletada no mínimo uma amostra por metro perfurado*. Em geral, devem ser coletadas mais amostras das perfurações, uma vez que os custos para a coleta de amostras podem ser desconsiderados em comparação com os custos de perfuração, enquanto uma retirada posterior poderá gerar altos custos. A profundidade final das sondagens deverá ser sempre até no mínimo 1m abaixo do material suspeito de contaminação. No mais, a profundidade para a coleta de amostras depende das vias de exposição dos contaminantes.

### 5.3.3 *Técnicas de sondagem*

Se as amostras não forem coletadas na superfície, é necessário realizar sondagens adequadas no solo. A condição para isso é um levantamento cuidadoso de tubulações e cabos subterrâneos. Dependendo das situações geológicas e hidrogeológicas, do tipo e da distribuição dos poluentes, do objetivo da investigação, assim como das exigências para a qualidade do material das amostras e da quantidade de amostras (veja tabela 5-2 e a tabela *5-3*), podem ser aplicados processos distintos de perfuração ou a criação de trincheiras. A tabela 5-4 exibe um resumo dos processos de sondagem. É essencial que as propriedades químicas, físicas e biológicas do material das amostras sejam alteradas o mínimo possível. Por isso, devido às possíveis alterações químicas ou reduções de concentração de poluentes, não é permitido:

- O uso de fluido de perfuração.
- Qualquer aquecimento que possa ser evitado do material perfurado, especialmente se houver suspeita de poluentes voláteis ou orgânicos.

O uso de materiais adequados nos equipamentos de amostragem e a limpeza destes antes de cada amostragem, evita contaminações de amostras na coleta. O uso de solventes deverá ser evitado. O diâmetro de perfuração deverá ser, no mínimo, três vezes o diâmetro da granulometria máxima. Diâmetros menores de perfuração, via de regra, reduzem a qualidade da coleta da amostra. Em geral vale: o processo de perfuração e a amostragem deverão ser coordenados, ou seja, a coleta da amostra deve ser realizada imediatamente, ainda antes da descrição do solo. Caso contrário poderão ocorrer maedições falsas devido a evaporação dos solventes clorados. Não podem ser coletadas amostras compostas. A amostra coletada não é uma amostra representativa referente à camada. Ela representa somente um dado pontual.

[58] O Quadro 6300-6 desta seção apresenta as profundidades de solo recomendadas na *regulamentação da Lei Federal de Proteção do Solo* da Alemanha.

*Tabela 5-2: Diâmetro externo necessário conforme o tamanho do grão e o comprimento necessário da amostra por kg de amostra (conforme /32/); não se trata de dados em relação à amostragem para a análise de solventes clorados*[59] *mas de dados gerais para a investigação de contaminações (geralmente referente a avaliação física do solo, declaração para a destinação de material contaminado, planejamento de remediação, etc.).*

| Diâmetro externo | Diâmetro interno | Granulometria máxima | Comprimento da amostra por kg |
|---|---|---|---|
| **[mm]** | **[mm]** | **[mm]** | **aprox. [mm]** |
| 200 | 180 | 60 | 25 |
| 100 | 90 | 30 | 100 |
| 80 | 70 | 14 | 160 |
| 60 | 50 | 10 | 320 |
| 50 | 40 | 8 | 500 |
| 40 | 32,5 | 6,5 | 600 |
| 35 | 25 | 5 | 1000 |

*Tabela 5-3: Categorias de qualidade para amostragens do solo (geralmente referente a avaliação física do solo, alterada conforme /33/); os processos de sondagem para a investigação de scontaminações por solventes clorados são destacados em negrito/ itálico.*

| Categoria de qualidade | Amostras de solo inalteradas em relação à | Possíveis processos de sondagem |
|---|---|---|
| ***1*** | ***Estrutura granular, seqüência de camadas, composição do grão, teor de água, densidade do solo úmido, permeabilidade de água, módulo edométrico, resistência de cisalhamento*** | ***Trincheira, amostrador tubular com liner, amostrador tubular a percussão, cilindro para cravação*** |
| ***2*** | ***Seqüência de camadas, distribuição granulométrica, teor de água, densidade do solo úmido, permeabilidade de água*** | ***Trincheira, amostrador tubular com liner, amostrador tubular a percussão*** |
| **3** | *Seqüência de camadas, distribuição granulométrica, teor de água* | Trincheira, amostrador tubular com liner, amostrador tubular a percussão, perfuração com trado helicoidal, trado rotativo, trado de caneco (em zona saturada) |
| **4** | *Seqüência de camadas, distribuição granulométrica* | Trincheira, amostrador tubular com liner, amostrador tubular a percussão, perfuração com trado helicoidal, trado rotativo, trado de caneco |
| **5** | Seqüência de camadas (amostragem de solo incompleta) | Trincheira, amostrador tubular com liner, amostrador tubular a percussão, perfuração com trado helicoidal, trado rotativo, trado de caneco, trado manual |

[59] veja item 5.3.8.1 “Análise de vapores de solo, e item 5.3.8.2 “Amostragem de solo”

*Tabela 5-4: Resumo dos processos de sondagem na investigação de contaminações (alterado e complementado por /32/); os processos de de sondagem para a investigação de contaminações por solventes clorados [60] são destacados em itálico.*

| Processo | Diâmetro em mm | | Categoria de qualidade | Vantagens | Desvantagens | Fontes de erro / Observação | Fase de exame |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Trado manual | 15-80 | D/5 | 5 ou pior | muito rápido e econômico | nem sempre representativo, somente até no máx. 2 m | contaminações nas paredes classificação inexata do perfil, perdas de substâncias voláteis | avaliação preliminar, delimitação |
| **Sondagem a perdussão** | **35-80** | **D/5** | **Na melhor hipótese 2 em solo coeso, até 3 em solo granular** | **econômico, rápido, também em porões, casas etc.** | **perda de amostras por recalcamento, material desbarrancado, evaporação** | **perfil inexato, contaminações nas paredes, perdas de substâncias voláteis*,**** | **avaliação preliminar, delimitação** |
| **Amostrador tubular de percussão** | **80 - 300** | **D/3** | **2 em solo coeso, 3-2 em solo granular** | **amostras boas, também pode ser usado na zona saturada** | **aquecimento em solos duros, mistura na extração em solos não coesos** | **perdas de substâncias voláteis, espalhamento de contaminantes*** | **Avaliação preliminar, delimitação, investigação detalhada, remediação** |
| Trado rotativo | 65 - 200 | D/3 | Na melhor hipótese 4 na zona insaturada, 5 na zona saturada | econômico, grandes quantidades de amostras | interferência das amostras, aquecimento em solos duros | mistura do material coletado, perda material fino na zona saturada, perda de contaminantes voláteis | delimitação, remediação |
| Trado de caneco | 400-2500 | D/2 | 3 na zona insaturada, 5 a 4 na zona saturada | grande diâmetro, grandes quantidades de amostras, também para material mais grosso | perfis inexatos, interferência das amostras, | mistura do material coletado, perda de material fino na zona saturada | investigação detalhada, (remediação) |
| **Amostrador tubular com liner** | **80 - 200** | **D/3** | **2 a 1** | **perfis exatos, não há acesso de ar e água ao material das amostras, proteção contra evaporação** | **processo trabalhoso, sensível à interferências no material** | **efeito colateral com material do liner se não for resistente a solventes clorados (observe: amostragem com amostra de extração**)** | **investigação detalhada, remediação** |
| **Trincheira (para entrar)** | **Qualquer tamanho** | | **2 a 1** | **perfis exatos, localização verificável, qualquer quantidade e qualidade de amostras** | **saúde ocupacional, montagem, destinação de resíuos, necessidade de espaço** | **entrada de ar, evaporação (em abertura recente: amostragem com amostra de extração**)** | **delimitação, investigação detalhada, remediação** |
| **Amostra especial[61] (amostra indeformada)** | **50 - 200** | **D/3** | **1** | **parâmetros hidráulicos e de mecânica de solos** | **processo trabalhoso** | **na amostra especial: amostragem com amostra de extração**** | **investigação detalhada, planejamento de remediação** |

*: não quando se usa o método tubular com liner com materiais adequados

**: o manuseio com o material de amostras provoca diagnósticos reduzidos de solventes clorados. Isso só pode ser evitado em material coeso (tipos de solo com granulagens ≤ 2 mm) com a extração rápida de "mini-cores" (método headspace) veja item 5.3.8.2 “Amostragem de solo”.

[60] Paralelamente à amostragem do solo analise sempre os vapores do solo nos levantamentos

[61] Amostras indeformadas (por exemplo, conforme a DIN 19672-1): Se forem analisados os parâmetros hidráulicos e de mecânica de solo como, por exemplo, permeabilidade de água, de ar, densidade de partículas ou compressibilidade é via de regra necessária a coleta de amostras especiais (categoria de qualidade 1). Os denominados cilindros de cravação são amplamente usados na análise de solos. Em solos com pedregulho e solos granulosos o método é limitado.

#### *5.3.3.1 Perfurações*

Os procedimentos de sondagem e da perfuração devem atender as especificações contidas na ABNT NBR15492[62] e na ABNT NBR15495-1.

Conforme descrito no item 5.3.3, tabela 5-4, nos processos de perfuração do solo mencionados a seguir, para o levantamento de contaminações por solventes clorados, a amostragem só pode ser realizada em material coeso (tipos de solo com granulação ≤ 2 mm), com a extração rápida de "mini-cores" (método *headspace*) para a redução da evaporação de solventes clorados (resultados reduzidos!), veja item 5.3.8.2 “Amostragem de solo”. No mais, os processos de perfuração são especialmente adequados para a avaliação física do solo.

##### 5.3.3.1.1 Sondagem a percussão

Para analisar áreas suspeitas, sondagens a percussão (sondagens por amostrador tubular de percussão de pequeno calibre) são muito usadas. Neste caso o amostrador tubular é cravado no solo sem rotação mecânica, como em perfurações de baixa pressão. Podem ser usados marteletes elétricos ou com motor de combustão (*no levantamento de contaminações por solventes clorados deverão ser usados somente marteletes elétricos!*) ou marteletes hidráulicos montados em veículos. Dependendo do solo poderão ser alcançadas profundidades de até aproximadamente 15 m. O tubo amostrador deverá ter um comprimento de no máximo 1m devido ao recalque do material extraído. Deverão ser descartadas as partes da amostra que têm contato com o amostrador e a parte superior da amostra (material desprendido). Além disso, ocorrerão em solos não coesos especialmente abaixo do nível freático, consideráveis perdas de amostras, o que limita o uso do método. Amostradores com um diâmetro externo de 50mm apresentam interferências nas bordas do material coletado, assim como recalques da amostra toleráveis. Para obter amostras mais representativas, assim como um registro detalhado do perfil do solo (categoria de qualidade 3 a 2 em solos coesos, 4 a 3 em solos granulares) recomenda-se, em geral, um diâmetro externo de 80mm com um diâmetro interno de 70 mm e um tubo de amostragem de 1 m de comprimento. Para obter-se 1kg de amostras, precisa-se de um amostrador com comprimento de aproximadamente 130mm (veja tabela 5-3), considerando-se uma granulação máxima de 14mm. Em casos justificados, por exemplo, no âmbito de análises preliminares, um diâmetro externo de 50mm pode ser suficiente nas sondagens a percussão.

As sondagens devem atender as especificações contidas na ABNT NBR15492.

##### 5.3.3.1.2 Perfuração por amostrador tubular de percussão

As perfurações com amostrador tubular de percussão permitem alcançar profundidades acima de 50m. Estas são usadas, em geral, nas investigações detalhadas (se as avaliações preliminares tiverem confirmado a presença de contaminação do solo) ou se for necessário atingir o lençol freático. Os diâmetros de perfuração estão acima de 80mm a 300mm, e permitem um registro detalhado do perfil do solo, assim como uma amostragem representativa e profunda das diferentes camadas de solo. A instalação de um poço de monitoramento é possível a partir de um diâmetro de abertura interior de 140 mm (veja ABNT NBR15495-1 e o capítulo VI, seção 6410 (“Construção de poços de monitoramento de aqüífero freático – Procedimento) do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/).

Para instalação de 140 mm (corresponde a 5 polegadas) o diâmetro da perfuração deverá ser de 140 mm + 2 × 80 mm = 300 mm. A alta qualidade de amostras em solos coesos (categoria de qualidade 2 a 1) é parcialmente perdida em solos granulares, especialmente na zona

[62] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento; Estabelece os requisitos exigíveis para a execução de sondagem de reconhecimento de solos e rochas para fins de qualidade ambiental; 20031-900 – Rio de Janeiro – RJ; Data de publicação: 18.06.2007

saturada (categoria de qualidade 3 a 2). Para material grosso, o método por amostrador tubular de percussão não é adequado. *Perfurações por amostradores tubulares de percussão com fluídos são inadequadas.*

#### 5.3.3.1.3 Perfurações rotativas

Deve-se utilizar somente as perfurações rotativas de amostra seca, sem fluído. Estas são realizadas com ajuda de tubos simples ou amostradores helicoidais (Hollow stem) e podem ser aplicadas *especialmente para solo coeso*. Os diâmetros externos usuais variam de 65 a 300 mm, e as profundidades podem alcançar 30 m. A qualidade das amostras abaixo do nível freático é baixa (categoria de qualidade 5), acima do nível freático podem ser alcançadas as categorias de qualidade 4 a 3. Para a coleta de amostras deverão ser utilizadas especialmente as partes não influenciadas pelo amostrador.

#### 5.3.3.1.4 Perfuração percussiva (perfuração percussiva de queda livre)

O método pode ser usado na obtenção de amostras de solo coeso. A perfuratriz fica pendurada no furo revestido em um cabo de aço. A percussão é provocada por um movimento excêntrico na torre da perfuratriz. O diâmetro do furo varia de 100 a 1000mm, dependendo da ferramenta.

#### 5.3.3.1.5 Perfurações com amostrador tubular com liner

Uma forma da perfuração por percussão descrita acima é a perfuração com um *amostrador tubular com liner*, uma perfuração com um amostrador tubular interno em geral de plástico (tubo ou "liner"[63]) que acumula amostras de solo ao cravar o tubo. Uma característica para a perfuração com liner é que a amostra já é coletada em uma mangueira ou tubo de plástico durante a perfuração. Assim podem ser evitadas contaminações das paredes laterais, entrada de oxigênio ou a perda de substâncias voláteis.

O processo permite ainda a coleta de sedimentos e pode ser usada com sucesso para amostragem na zona saturada. A qualidade das amostras é muito boa (categoria de qualidade 2 a 1).

As vantagens da perfuração com liner são:

- Perfurações com *mangueira ou liner* fornecem as amostras com menores interferências
- É possível realizar uma descrição exata do perfil e a avaliação da profundidade mesmo de camadas finas, assim como a amostragem diferenciada de determinados horizontes.
- As contaminações nas paredes laterais da amostra são evitadas.
- As amostras podem ser armazenadas por algum tempo sem alterações – especialmente quando se usa liners.
- Pode ser realizada uma amostragem sem entrada de oxigênio.
- As perdas das substâncias voláteis são bastante baixas nesse processo.

Existem desvantagens pelos seguintes motivos:

- Substâncias orgânicas voláteis podem ter reações cruzadas com o material da mangueira (adsorção).
- Na abertura do tubo no laboratório existe o risco de perder substâncias voláteis.
- O processo é mais caro que os outros.
- O transporte necessariamente refrigerado de amostras, que só serão abertas no laboratório, é caro.

[63] Liner (estanque contra gás com capas de borracha e vedação de tefal), preferencialmente de PE = polietileno (transparente, resistente a produtos químicos) ou de aço inox ou de teflon.

- São geradas despesas adicionais com a abertura dos liners, estes precisam ser eliminados.
- Mesmo pequenos corpos sólidos, por exemplo, no lixo ou material mais grosso, podem danificar o liner ou evitar o seu enchimento.

#### 5.3.3.1.6 Perfurações com trados de canecos

Perfurações com trados de canecos podem ser usadas especialmente em solos granulares, e em caso de grandes diâmetros de perfuração, a partir de 400mm a 2.500mm. Acima do nível freático a qualidade é avaliada como 3. Abaixo do nível freático são, muitas vezes, perdidos os grãos finos da amostra no levantamento do caneco (categorias de qualidade 5 a 4 ou inadequados).

Nas perfurações com trados de canecos, a avaliação de análises químicas só pode ser realizada de forma limitada (*ou seja, para substâncias voláteis!*): Uma atribuição exata das camadas não é possível, durante a coleta do solo as substâncias voláteis evaporam. O processo só deve ser aplicado se houver necessidade de grandes quantidades de amostras, quando forem contruídos poços de tubos de concreto (para medidas de remediação hidráulicas) ou se for realizada uma remediação local na fonte. A perfuratriz deverá estar livre de lubrificante.

#### *5.3.3.2 Trincheiras*

A instalação de trincheiras em solos acima do nível freático, por motivos de segurança ocupacional, só é permitida em profundidades de até 1,25 m. No caso de prospecções mais profundas, deverão ser observadas obrigatoriamente outras medidas de proteção do trabalho e normas de seguraça aplicáveis. A eliminação das amostras contaminadas é importante nesse caso. Em uma trincheira que pode ser adentrada, é possível obter quaisquer quantidades de amostras e qualidades. *As trincheiras que não podem ser adentradas* fornecem amostras compostas e só podem ser usadas para uma primeira avaliação (sem amostra de solo para uma análise de solventes clorados!). Devido à grande área de contato entre a parede de abertura e o ar ambiente, componentes voláteis podem evaporar e processos de oxidação são facilitados. Por isso, esse processo só é adequado para substâncias voláteis se houver material coeso em *trincheiras que podem ser adentradas* (tipos de solo com granulagens ≤ 2 mm) e se a amostragem for realizada imediatamente após a escavação, por exemplo, extraindo rapidamente "mini-amostras" (método headspace, veja item 5.3.8.2 “Amostragem de solo”.

### 5.3.4 *Instalação de pontos de medição de vapores de solo*

#### *5.3.4.1 Instalação de pontos de medição de vapores de solo temporários*

Locais de medição de vapores de solo podem ser realizados com perfurações a percussão de pequeno porte ou amostradores tubulares a percussão. As perfurações são realizadas conforme descrito no item 5.3.3.1.1 e no item 5.3.3.1.2. Neste caso um amostrador com abertura lateral é cravado no solo com um martelete elétrico. Depois da cravação, o amostrador é removido por meio de um extrator. Assim, a *sonda de vapores de solo* é introduzida no furo. Deve-se observar que as dimensões das perfuratrizes e das sondas de coleta de vapores sejam compatíveis.

O uso do amostrador também permite a constatação do perfil do solo, que precisa ser registrado sempre em um protocolo (veja o modelo de um protocolo no anexo 1).

A *profundidade de amostragem* é definida com base no objetivo da investigação e nos dados do levantamento prévio (estrutura do solo, nível do lençol freático) e costuma ficar entre 1m e 4m.

#### *5.3.4.2 Instalação de poços de monitoramento de vapor de solo*

Um poço de monitoramento de vapor do solo é um ponto de amostragem fixo para a coleta de vapores de solo. Este é adequado para a observação ou o monitoramento de alterações das propriedades dos vapores de solo, para permitir, no decorrer das séries de medição, condições comparáveis ao decorrer do tempo.

Com pontos de medição de vapor de solo fixos são analisados geralmente horizontes entre 1m de profundidade até o nível da água subterrânea. A profundidade real depende do motivo da investigação, da característica do solo, assim como do dimensionamento tecnicamente necessário dos poços.

Normalmente, os pontos de medição de vapor de solo fixos são instalados com tubos de filtro de plástico (PVC, HDPE).

Na instalação dos poços de monitoramento de vapor de solo é considerado o seguinte:

- Perfurações deverão ter um diâmetro acima de 80mm;
- Tubo de PVC, diâmetro maior que 25mm, geralmente a partir de 1,5 m ranhurado, apto para a instalação de um dispositivo de coleta de amostras.
- O tubo deverá ser fechado na parte superior com uma capa ou tampo (plástico ou aço); se necessário bloqueio com válvula em medidas de extração;
- Para garantir a difusão do vapor de solo para o tubo, deve-se instalar, no espaço anelar, um filtro de areia, com granulação adequada. Com uma seleção adequada dos materiais de vedação, determinadas zonas de profundidade podem ser amostradas separadamente. A profundidade do trecho de filtragem deverá iniciar, em geral, somente 1,5 m de profundidade, para excluir a entrada de ar externo.
- Instalação de um selo, por exemplo de calda de cimento com bentonita até no mínimo 1m de profundidade.
- Os poços de monitarento do vapor do solo devem ser acabados com câmaras de calçada ou material semelhante.

### 5.3.5 *Instalação de poços de monitoramento de água subterrânea*

Para apresentação do projeto, devem ser fornecidos à CETESB os seguintes elementos:

- Mapa potenciométrico;
- Descrição da geologia local;
- Estimativa da espessura do aqüífero freático;
- Localização dos poços de monitoramento em coordenadas cartesianas e planta topográfica, indicando a localização da rede e da instalação a ser monitorada;
- Memorial descritivo nos termos dessa norma;
- Parâmetros a serem analisados na água.

Para a instalação de poços de monitoramento de água subterrânea aplicam-se analogamente as explicações no capítulo 2, especialmente dos itens 2.2.5, 2.2.6 e 5.3.1, assim como as explicações no item 2.1 Legislação, aspectos legais, responsabilidades, do MTE[64]).

[64] veja o *site* do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE): http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp

Os poços de monitoramento a serem instalados quando o nível d'água for atingido devem atender as especificações contidas na ABNT NBR15495-1[65] (anteriormente NBR 13895) e no capítulo VI, seção 6410 ("Construção de poços de monitoramento de aqüífero freático – Procedimento" do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/), com exceção do tipo de tubo de revestimento e de filtro, que deve ser, sempre, geomecânico. Os filtros devem possuir 3 metros de extensão, sendo 2,0 metros inserido na zona saturada e 1,0 metro na zona não saturada.

A granulometria do pré-filtro deve ser dimensionada em função do material geológico da formação e do espaçamento das aberturas do filtro. Os filtros não devem ser envolvidos em mantas geotêxteis. A extensão do pré-filtro deve ser ligeiramente maior que a do filtro, de forma a não permitir que o mesmo sofra interferência da camada selante, que deve ser devidamente umedecida para propiciar uma vedação correta (bentonita granulada ou em pelets), quando esta camada estiver posicionada total ou parcialmente na zona não saturada.

Os poços de monitoramento devem ser desenvolvidos adequadamente, não somente por bombeamento, mas também pela realização de movimentos que promovam a entrada e a saída de água pela seção filtrante.

É recomendado que seja aguardado um período de 3 a 5 dias entre a instalação do poço e a coleta de amostras de água, não sendo aceitável que o desenvolvimento do poço substitua a purga.

O poço de inspeção, a ser instalado nos locais em que a primeira sondagem não atingir o nível d'água, deve possuir 3 metros de filtro e ser construído de acordo com a ABNT NBR15495-1, podendo, porém, ser revestido por tubo edutor geomecânico de no mínimo 1 ¼" de diâmetro.

Após a instalação dos poços de monitoramento deve ser elaborado o mapa potenciométrico local, para certificação de que todos os poços foram instalados a jusante dos equipamentos.

No caso de alguns poços estarem a montante dos equipamentos (tanques, filtros, bocais de descarga e unidades de abastecimento) e não ter sido constatada contaminação nas amostras de água neles coletadas, devem ser instalados poços adicionais a jusante dos equipamentos, em número igual ao de poços que ficaram a montante.

Durante a instalação do ponto de medição de água subterrânea deverão ser realizados os seguintes levantamentos / documentações:

- Registro constante do perfil do solo, inclusive informações sobre a hidrogeologia (por exemplo, fraturas) por um geólogo.
- Registro do nível de água ao atingir a água subterrânea.
- Medição do nível d'água no início de cada dia de perfuração.
- Caso necessário: medições geofísicas no furo.

#### *5.3.5.1 Processo de perfuração*

O processo de perfuração depende das exigências específicas da investigação. Em princípio, só deverão ser aplicados *processos de perfuração a seco*. Se as propriedades do solo não forem conhecidas suficientemente, deve-se dar preferência à perfurações com amostragem em diferentes profundidades do material sólido e análise química.

Se perfurações com fluído forem indispensáveis, deve-se usar como fluído somente água não contaminada (ou seja, *sem aditivos*). O procedimento deverá ser acordado com a CETESB antes de realizar as perfurações.

---

[65] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aqüíferos granulares - Parte 1: Projeto e construção; 20031-900 – Rio de Janeiro – RJ; Data de publicação: 18.06.2007

Deve-se garantir que as perfurações não produzem novas vias de contaminação.

### *5.3.5.2 Diâmetro da perfuração*

O diâmetro da perfuração depende do diâmetro de instalação do poço de monitoramento de águas subterrãneas. O diâmetro de instalação (diâmetro interno) de pontos de medição de águas subterrâneas para uma análise química e física da água subterrânea não deverá ser menor que a *largura nominal de DN 50 (= 2")*. No caso de remediações de águas subterrâneas recomenda-se um diâmetro interno mínimo de DN 150 (= 6").

Como base para o levantamento do diâmetro de perfuração pode-se utilizar a seguinte fórmula:

| |
|---|
| Diâmetro de perfuração [mm] = diâmetro externo do tubo instalado [mm] + 2 x 80 mm |
| Exemplo: Para um ponto de medição de água freática de 5" (DN 125: diâmetro interno 125 mm, diâmetro externo 140 mm) é calculado um diâmetro de perfuração de 300 mm. |

Diâmetros menores do que os calculados conforme a fórmula normalmente não permitem um enchimento correto do espaço anelar (espaço entre a parede da perfuração e os tubos de instalação).

### *5.3.5.3 Profundidade de perfuração*

As perfurações deverão alcançar, de preferência, a *base do aqüífero*. No caso de aqüíferos muito grandes deve-se alcançar uma profundidade de perfuração de preferência até 20 metros abaixo do nível freático ou, em situação de aqüíferos confinados, a partir do alcance da água subterrânea. Se houver suspeitas da existências de fase livre na bsae do aqüífero (DNAPL) isso não é suficiente. Neste caso -se consultar o órgão público competente para definir ou comunicar as medidas.

A perfuração de camadas impermeáveis entre diferentes aqüíferos deverá ser evitada na investigação do aqüífero superior.

Ao analisar *aqüíferos mais profundos* é necessário excluir a possibilidade de uma conexão hidráulica com aqüíferos mais próximos à superfície por meio de selos adequadas. Especialmente na área das áreas altamente contaminadas, o aqüífero inferior só pode ser alcançado após a instalação de um respectivo tampão (por exemplo, tubo de bloqueio e cimentação). Se houver dúvidas, ou se camadas de cobertura e separação (por exemplo aquiclude) tiverem sido cortadas acidentalmente, deverá ser informado imediatamente ao órgão competente para coordenar as medidas necessárias.

### *5.3.5.4 Instalação*

Além das situações geológicas e hidrológicas e do motivo de investigação, a instalação de um poço de monitoramento de água subterrânea depende especialmente das situações locais (por exemplo, uso do terreno) e do espectro de contaminantes no solo e na água subterrânea. O revestimento interno deverá ser resistente contra impacto mecânica (na instalação ou devido à pressão de rochas) e influências químicas e físicas (como a agressão por contaminantes). Via de regra *tubulações de PVC* geomecânico são suficientes. Se houver alguma agressão química mais acentuada (*fase livre de solventes clorados*), recomenda-se PEHD, para aplicações extremas PTFE-(Teflon) ou matérial de aço inoxidável. O trecho filtrante depende sempre das condições no local e deve ser justificado.

Os poços de monitoramento, conforme mostra a figura 15 e a figura 16a)-c) são constituídos basicamente dos seguintes elementos (veja também capítulo VI, seção 6410 – "Construção de

poços de monitoramento de aqüífero freático – Procedimento” do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/:

- revestimento interno;
- filtro;
- pré-filtro;
- proteção sanitária;
- tampão;
- sistema de proteção;
- selo;
- preenchimento; e
- guias centralizadoras.

*Figura 15: Apresentação do perfil litológico da perfuração e construtivo do poço de monitoramento; os poços de monitoramento, a serem instalados quando o nível d’água for atingido, devem atender as especificações contidas na ABNT NBR15495-1, com exceção do tipo de tubo de revestimento e de filtro.*

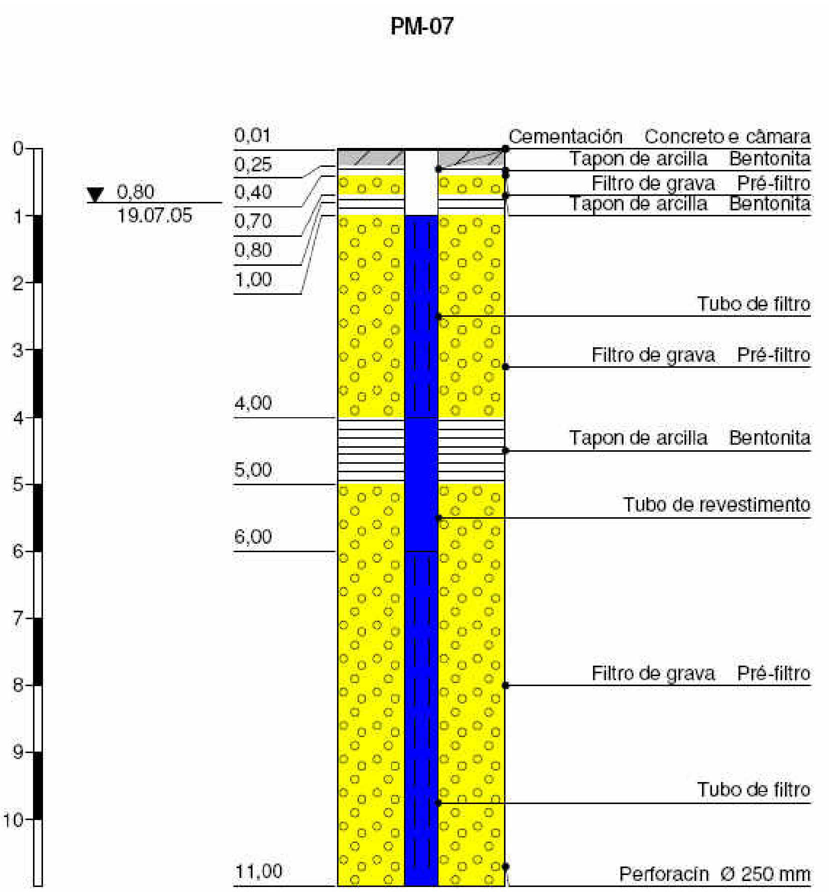
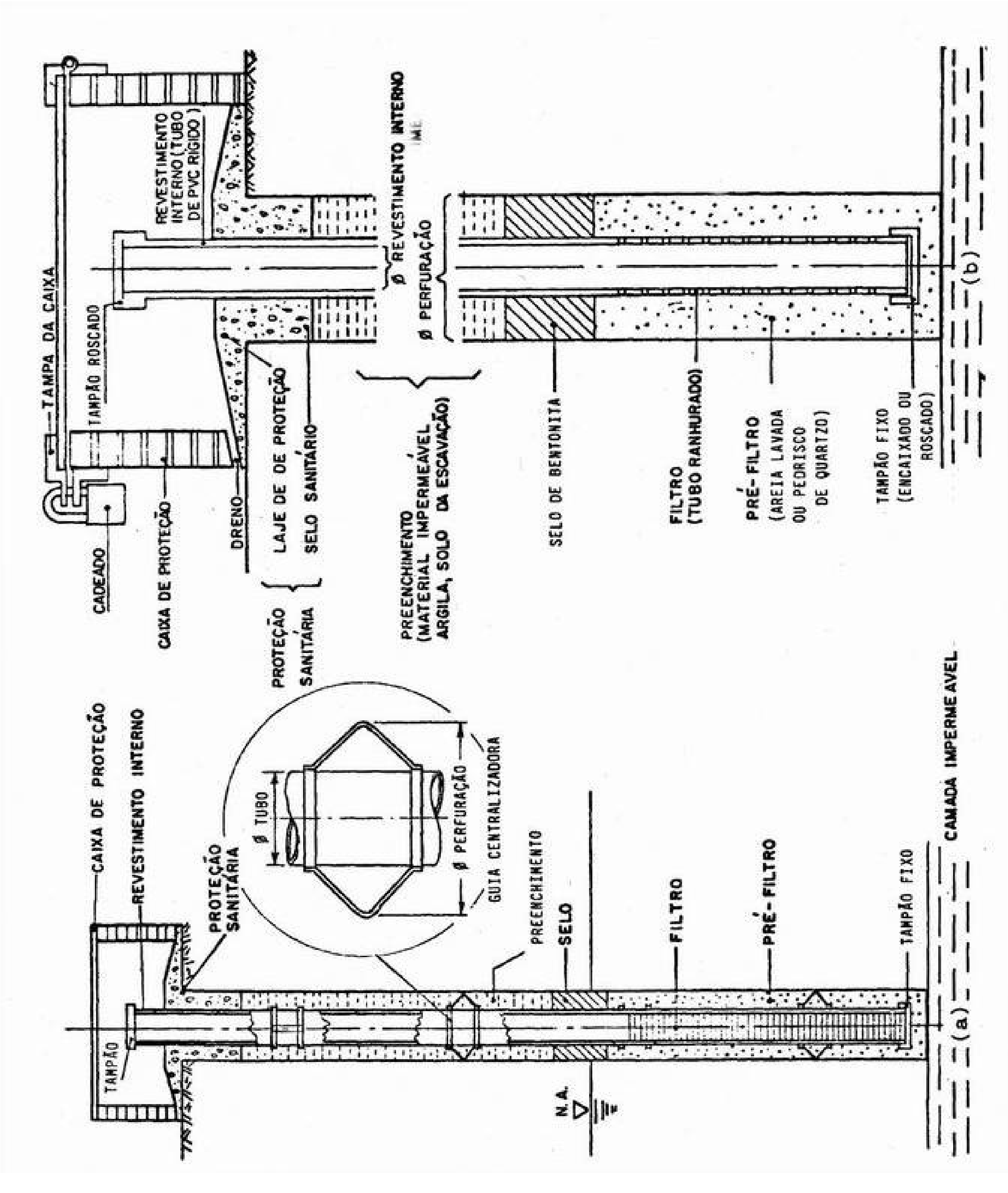
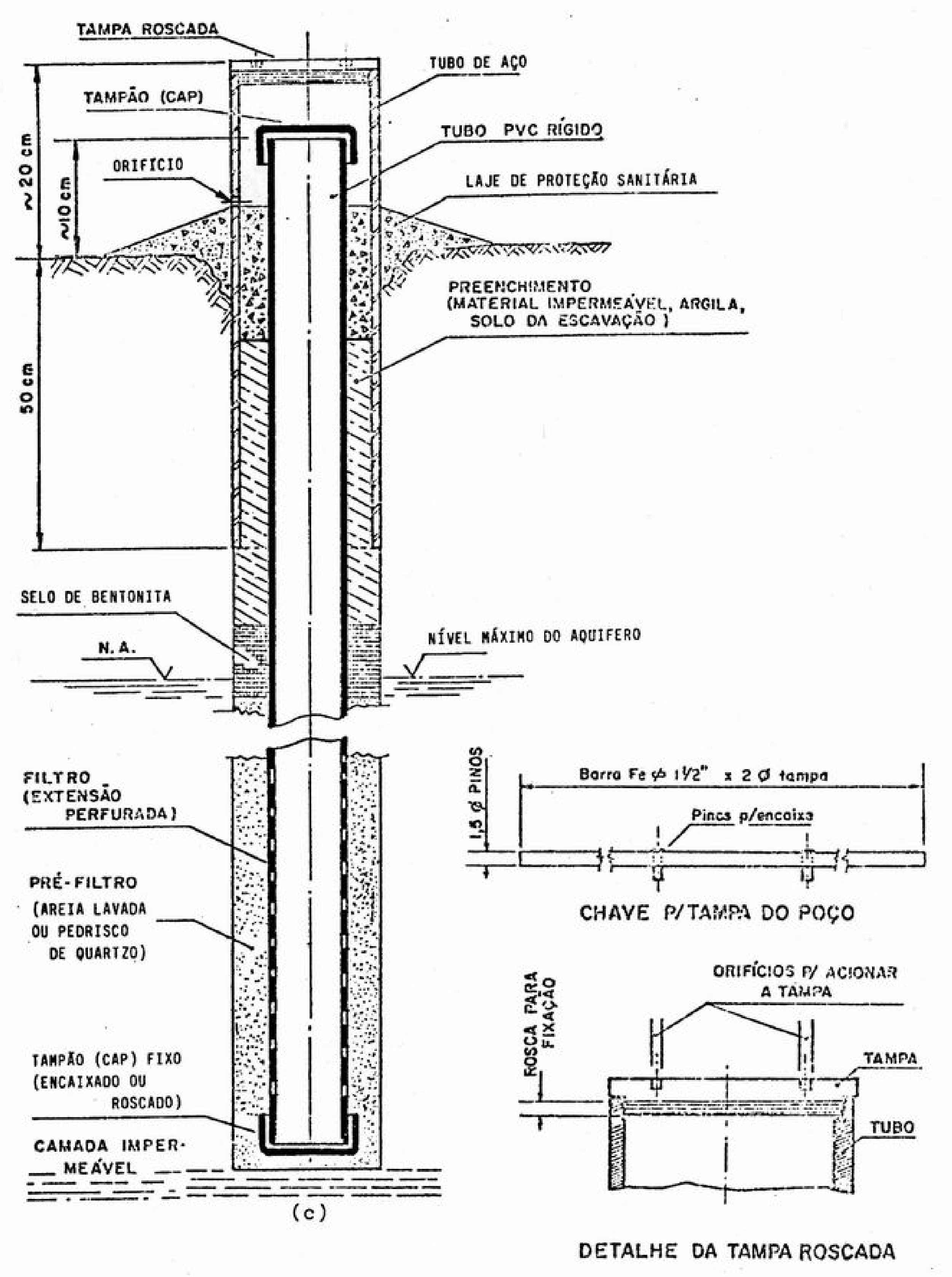


*Figura 16a) e b): Perfil esquemático de poço de monitoramento (fonte: /9/, seção 6410).*



*c): Perfil esquemático de poço de monitoramento (fonte: /9/, seção 6410).*



#### *5.3.5.5 Desenvolvimento do poço*

Pode-se iniciar o desenvolvimento do poço de monitoramento no aqüífero freático logo após a sua instalação. No caso de aqüíferos profundos, deve-se observar um período de espera para o desenvolvimento do poço de monitoramento de, no mínimo, uma semana, para evitar erosões dos selos de vedação devido a turbulências hidráulicas no espaço anelar.

O poço de monitoramento deverá ser desenvolvido, se possível, com bombeamento intermitente, até que a água subterrânea não tenha mais sedimento em suspensão. Se tiverem sido adicionados fluidos, é necessário verificar a eliminação dos mesmos. O desenvolvimento é concluído se as análises físicas, químicas (e possivelmente microbiológicas) comprovarem que as propriedades da água não se alterarão mais.

Dependendo do grau de contaminação e do teor de material em suspensão existem as seguintes possibilidades de eliminação para a água bombeada:

- Descarga em uma água superficial, veja item 1.7.5.2.1, tabela 1-9 (é necessária a permissão do orgão competente → em São Paulo: CETESB);
- Descarga na canalização pública, veja item 1.7.5.2.2, tabela 1-10 (descarga indireta; coordenação com o órgão competente local é necessária → em São Paulo: SABESP);
- Coleta em recipientes adequados (tanques) e destinação adequada.

***Se houver suspeita de contaminação da água subterrânea por solventes clorados, deve-se garantir, já na fase de planejamento, que a água drenada pode ser limpa conforme a sua destinação (ou seja, bacias de sedimentação suficientemente dimensionadas, filtro de areia/ pedregulho, instalação de filtros de carvão ativado!).***

#### *5.3.5.6 Poços multiníveis*

Não pode ser recomendada a instalação de poços de monitoramento multiníveis, ou seja, diversos poços para a investigação de diferentes profundidades em uma perfuração, especialmente na avaliação de contaminação por solventes clorados, uma vez que geralmente uma vedação correta dos poços entre si é muito difícil (risco de transporte de poluentes!). Além disso, em poços multiníveis o diâmetro de perfuração deverá ser aumentado, assim a redução de custos é bastante baixa.

#### *5.3.5.7 Documentação do poço de monitoramento*

Após o término da construção, deverá ser apresentado um relatório da construção contendo os seguintes elementos para cada poço (fonte: /9/, seção 6410):

- Data da conclusão da construção;
- Método de perfuração utilizado e tipo de fluido de perfuração, se utilizado;
- Localização real dos poços, em planta topográfica e coordenadas cartesianas;
- Cota topográfica no ponto do poço;
- Diâmetro da perfuração e diâmetro interno do revestimento;
- Profundidade total do poço;
- Descrição do perfil geológico;
- Materiais utilizados no revestimento, filtro, pré-filtro, junções, selo e preenchimento;
- Dimensões e distribuição das ranhuras ou furos;
- Caso de se usar tela, especificar o tipo de material e abertura da malha;
- Volume do pré-filtro utilizado;

- Volume do selo utilizado;
- Método de colocação do selo;
- Procedimento utilizado para o desenvolvimento do poço.

### 5.3.6 *Testes hidráulicos*

Testes hidráulicos servem para o levantamento de parâmetros hidráulicos (permeabilidade, transmissividade, etc.) com o bombeamento de água subterrânea (realização de ensaios de bombeamento) ou a introdução de água no aqüífero.

Ensaios de bombeamento são realizados para:

- O levantamento dos parâmetros geohidráulicos ou índices dos aqüíferos em relação à remediação, cálculos-modelo e estimativas de risco:
  – *Transmissividade* → valor $k_f$, permeabilidade
  – *Coeficiente de armazenamento* e *porosidade* → tipo de aqüífero
  – *Condições gerais* → hidrogeologia
  – *Vazão do poço* → Instalação do poço e aqüífero
- Avaliação de um reservatório de águas subterrâneas (por exemplo para exploração do aqüífero)
- Adaptação em questões técnicas (como a instalação do poço, etc.)

As medidas para ensaios de teste são:

- Medição do rebaixamento do nível de água no poço de captação e piezômetros.
- Medição do volume bombeado por unidade de tempo.
- Níveis estáticos de água em poços não manipulados e nos piezômetros (→ oscilações a longo prazo).
- Medições de vazão de córregos (ou seja, águas superficiais), se os mesmos contribuírem à recarga do aqüífero.
- Bombeamento constante (possíveis oscilações de bombeameto deverão ser registradas).

Ensaios de bombeamento de vazão são realizados com diferentes taxas de bombeamento. O ensaio é importante para o cálculo da vazão de um poço de bombeamento (vazão específica e para o levantamento da transmissividade).

Dependendo do grau de contaminação e do teor de material em suspensão existem as seguintes possibilidades de eliminação para a água bombeada:

- Descarga em uma água superficial, veja item 1.7.5.2.1, tabela 1-9 (é necessária a permissão do orgão competente → em São Paulo: CETESB);
- Descarga na canalização pública, veja item 1.7.5.2.2, tabela 1-10 (descarga indireta; coordenação com o órgão competente local é necessária → em São Paulo: SABESP);
- Coleta em recipientes adequados (tanques) e destinação adequada.

***Se houver suspeita de contaminação da água subterrânea por solventes clorados, deve-se garantir, já na fase de planejamento, que a água drenada pode ser limpa conforme a sua destinação (ou seja, bacias de sedimentação suficientemente dimensionadas, filtro de areia/ pedregulho, instalação de filtros de carvão ativado!).***

### 5.3.7 *Ensaios com traçadores*

Para o levantamento de parâmetros geohidráulicos, podem ser introduzidos traçadores nos poços de monitoramento (por exemplo: cloreto de sódio, eosina, uranina, cloreto de lítio, esporos, traçadores radioativos). O transporte dos tracers é observado nos poços de monitoramento, poços de captação ou pontos de afloramento de água subterrânea.

### 5.3.8 *Realização da amostragem*

#### *5.3.8.1 Análise de vapores de solo, coleta de amostras de vapor do solo*

As explicações e os dados constantes dos itens 5.3.8.1.1 a 5.3.8.1.5 foram retirados em partes das fontes /7/, /9/ e /34/ a /39/ e complementadas por outras informações, caso necessário.

Análises de vapor do solo são um meio adequado na avaliação inicial e para verificar a expansão da contaminação, ou seja, para a delimitação da área e levantamento dos focos. Conclusões sobre o tamanho da contaminação do solo ou das águas subterrâneas não podem ser feitas a partir dos resultados da análise do do vapor do solo sem uma análise comparativa dos respectivos meios.

Segue uma explicação sobre a influência das chuvas sobre os resultados de medição do vapor do solo e os procedimentos para o levantamento do foco de contaminação e da expansão da contaminação na água subterrânea.

As concentrações de vapores do solo são influenciadas sensivelmente pelas chuvas e a respectiva umidade. Por esse motivo a análise dos vapores de solo não pode ser usada como processo de medição absoluto para a constatação de contaminações de águas subterrâneas. As medições de vapores de solo podem ser utilizadas para reconhecer zonas de diferentes graus de contaminação de águas subterrâneas, diferenciando estas por ordem de grandeza. A reprodutibilidade da análise de vapores do solo foi verificada diversas vezes em condições climáticas secas e úmidas [66] . Somente em tempo seco foi possível obter uma boa reprodutibilidade dos valores de vapores de solo. Convém, no entanto, constatar que, apesar da considerável influência das chuvas e da umidade sobre as concentrações de vapores do solo, uma contaminação das águas subterrâneas pode ser identificada, inclusive a localização da contaminação máxima e a extenção da área. Mesmo que durante os períodos umidos as concentrações absolutas dos solventes clorados no vapor do solo se alterem, a comparabilidade relativa dos resultados de medição das respectivas amostras de vapores de solo permanece constante. Ou seja, áreas com águas subterrâneas contaminadas continuam caracterizadas pelo aumento da concentração de contaminantes no vapor do solo. Por esse motivo, as análises de vapor do solo só podem ser comparadas se as amostras tiverem sido coletadas com utilização do mesmo método e no mesmo período. Coletas de amostras em um período de vários meses geralmente não podem ser comparadas, se houver suspeita de alterações significativas de teores de umidade no solo.

[66] Não se aplica para as zonas tropicais e subtropicais, mas para zonas climáticas com temperaturas abaixo de zero: No solo congelado pode-se observar a redução dos teores nos vapores do solo.

Para aumentar possibilidade de comparação de resultados de análises do vapor do solo coletado em diferentes períodos ou diferentes locais recomenda-se a "calibração" da análise de vapores com amostragens de na área próxima de poços de monitoramento que foram analisados anteriormente. Em princípio, o levantamento da contaminação de águas subterrâneas mediante a análise de vapores de solo é limitado, pelos seguintes motivos:

- Contaminações de um aqüífero mais profundo não podem ser reconhecidas.
- Aqüíferos suspensos comprometem a troca de gases das águas subterrâneas contaminadas, não sendo reconhecidos em uma análise de vapores do solo.
- Solos com formação de umidade retida como pseudogleys impossibilitam a medição de vapores do solo em uma profundidade de um metro.
- Amostragens de vapor do solo durante um período de chuva podem apresentar resultados alterados.

Reconhecimento de solos contaminados com a análise de vapores do solo

Solos diretamente contaminados podem ser reconhecidos com medições de vapores do solo. Eles geralmente apresentam altas concentrações de solventes clorados (veja tabela 5-5). Se a umidade do solo for baixa e o solo for quase homogêneo haverá uma boa correlação entre os teores de solventes clorados do vapor do solo e dos teores de solventes clorados da respectiva amostra de solo. A tabela 5-5 apresenta a comparação dos resultados analíticos de amostras de solo e amostras de vapor do solo em uma perfuração em um solo contaminado por tetracloroeteno. Aqui pode ser constatada uma relação linear entre as concentrações na matriz do solo e nos vapores do solo.

*Tabela 5-5: Comparação das concentrações de solventes clorados nas amostras de solo e no respectivo vapor do solo em uma perfuração (todas as amostras de solo são areias médias, sem material orgânico e secas), fonte /7/.*

| **[m] de profundidade** | **Tetracloroeteno (PCE, "Per")** | | **Tricloroeteno (TCE, "Tri")** | | **1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PCE solo [mg/kg] | PCE vapor do solo [mg/m³] | TCE solo [mg/kg] | TCE vapor do solo [mg/m³] | 1,1,1-TCA solo [mg/kg] | 1,1,1-TCA vapor do solo [mg/m³] |
| 0,25 | 115 | 111 | 0,49 | 0,51 | < 0,01 | 0,012 |
| 0,5 | 74 | 71,8 | 0,18 | 0,217 | 0,025 | 0,031 |
| 1,0 | 352 | 341 | 0,67 | 0,856 | 0,027 | 0,039 |
| 2,0 | 5.050 | 4.900 | 6,00 | 7,3 | 0,430 | 0,251 |
| 3,0 | 212 | 205 | 0,51 | 0,639 | 0,018 | 0,23 |
| 4,0 | 63 | 60 | 0,12 | 0,167 | < 0,01 | 0,7 |

Zona insaturada

Quando ocorre uma contaminação de água subterrânea, a fonte ou o foco de poluentes, muitas vezes não é fácil de se encontrar. Na maioria dos casos, a zona insaturada representa o foco de contaminação a partir do qual os solventes clorados migram para a água subterrânea. A impregnação do solo com contaminantes pode ser muito irregular (veja item 4.5). Sua extensão e profundidade deverá ser delimitada. Isso é especialmente difícil se nas contaminações antigas não houver solventes clorados na superfície ou se houver uma construção sobre o foco de contaminação.

A identificação dos solventes clorados deverá ocorrer em amostras de solo (observação da distribuição granulométrica do material da amostra[67]), obtidas em sondagens ou trincheiras e analisadas quimicamente. O método é recomendado uma vez que, na avaliação do potencial de perigo, são necessários valores concretos sobre a quantidade dos contaminantes contidos no solo. Em outros casos poderão ser realizadas medições de vapor de solo. O método de medição de solo pode também ser aplicado quando o foco de contaminação estiver coberto de concreto ou asfalto, uma vez que para a coleta de amostras furos pequenos são suficientes.

Em uma avaliação orientativa as análises de vapor do solo são realizadas para as vias de contaminação solo → ser humano e solo → água, geralmente em pontos de medição de vapor do solo temporários (veja item 5.3.4.1). A alocação dos pontos de amostragem para o levantamento das contaminações de vapores do solo com solventes clorados se orienta na distribuição estimada de poluentes.

No caso de malhas regulares de medições, as distâncias entre os pontos de amostragem não deverão exceder 50m. A profundidade de coleta depende da estrutura do solo e da infiltração de poluentes (superficial ou subterrâneo em tubulações). Amostras de vapor do solo deverão ser coletadas a partir de uma profundidade de 1m, ou na borda inferior da cobertura da superfície (impermeabilização, asfalto, concreto), todavia no máximo até 1m acima da superfície do lençol freático. Em uma estrutura semelhante de camadas, a coleta de amostras de vapor do solo dos respectivos pontos deverá ser realizada sempre na mesma profundidade (referente à superfície do terreno).

Informações sobre os teores de substâncias voláteis no solo não podem ser concluídas com as concentrações de vapores de solo levantadas, uma vez que a distribuição das substâncias no sistema de três fases: solo / vapor de solo / umidade de solo, é influenciada sensivelmente pelas características físicas do solo, como teor de umidade, forma dos poros, tamanho dos poros, assim como condições meteorológicas. Portanto, para a avaliação dos resultados de medição, deverão ser observados os dados sobre a situação específica do local no solo, assim como os dados climáticos. Análises de vapor de solo só permiten informações relativas e não informações absolutas. Só podem ser usadas para a delimitação entre as áreas mais contaminadas e as áreas menos contaminadas.

*Em geral deve-se constatar que exames de vapores de solo possuem caráter de orientação e por si só não são suficientes para avaliar a área com suspeita de contaminação.*

A amostragem do vapor do solo é realizada com sondas nos pontos de amostragem, que são cravadas no solo diretamente ou após perfurações prévias. O vapor do solo é coletado com uma sonda de geralmente 1 a 2m com aberturas na ponta (método de extração) com uma bomba que opera com um fluxo constante ou com uma seringa instalada na ponta da sonda (retirada de volumes pequenos). A coleta da amostra sem sondagem prévia pode ser realizada somente se a estrutura do solo for conhecida.

Para a coleta de amostras de vapor de solo deverão ser realizados pontos de coleta adequados.

[67] veja seção 5.3.8.2.1 Amostragem com amostrador tubular sem liner!

Pode-se distinguir:

<u>Locais de coleta temporários com:</u>

- Furo vedado (sonda/lança)
- Furo aberto (seringa ou medição direta)

<u>Locais de coleta fixos com</u>

- poços instalados
- poços provisórios

Os pontos de coleta temporários (furos) aplicam-se à retirada temporária das amostras (primeira avaliação). Os pontos de coleta de vapor de solo fixos, instalados para objetivos e períodos diferentes, deverão ser construídos de tal forma que a coleta de amostras possa ser realizada sem grandes custos, inúmeras vezes.

Para maiores análises e delimitação de contaminações de vapor do solo com poluentes orgânicos voláteis no âmbito de uma investigação detalhada, são utilizados preferencialmente pontos de medição temporários (veja item 5.3.4.1), e, as vezes, pontos de medição fixos (veja item 5.3.4.2). Complementando as explicações no item 5.3.4.2 deve-se observar o seguinte:

Testes de extração de vapores do solo para o levantamento de um potencial de contaminação ou disponibilidade de contaminantes deverão ser realizadas após a delimitação horizontal e vertical da área impactada, sempre em pontos de medição fixos posicionados nos focos de contaminação levantados. Nesse aspecto deverão ser consideradas as definições da fonte /49/.

Geralmente é coletada e analisada, para cada ponto de amostragem, uma amostra de vapor do solo para a análise laboratorial. Recomenda-se, no entanto, uma amostragem múltipla para obter uma quantidade suficiente de amostras. Independente disso e dos processos utilizados, deve-se realizar, para obter uma informação sobre a representatividade da amostra de vapor de solo coletada, uma amostragem múltipla no mínima em um ponto de medição adequado. Se as análises de vapor de solo forem realizadas em dois dias consecutivos, deverão ser coletadas amostras em, no mínimo, dois pontos de medição sobrepostos, para garantir a comparabilidade de ambas as séries de resultados de análises.

<u>Procedimento e controle de qualidade durante a amostragem</u>

Os procedimentos para a análise do vapor de solo são procedimentos de convenção. Dados de medição de análises de vapor do solo só podem ser comparadas se estas forem obtidas em condições de amostragem e medição comparáveis (veja protocolo de amostragem). Isso significa que as análises de vapor de solo são “métodos relativos“ que permitem uma constatação rápida das contaminações no solo. Para medições comparativas deverá haver o mesmo processo de perfuração, inclusive a dimensão do furo e as mesmas condições para a coleta de amostras.

Detalhes sobre a definição da estratégia de coleta de amostras, dependendo do motivo da investigaçaõ, assim como sobre as diversas técnicas de coleta de amostras, constam nas fontes /36/ (1.+2.) e /37/.

Para a coleta das amostras de vapor do solo deverão ser utilizados os seguintes equipamentos:

- Sonda de coleta.
- Bomba de vácuo.
- Dispositivo de coleta de vapor.
- Se necessário, instalações de medição específicas.

Na coleta de vapor do solo podem ser denominados os seguintes aspectos característicos que influenciam a qualidade da amostragem:

- Momento da amostragem.
- Tipo do local de amostragem (furo de sondagem ou perfuração aberto ou vedado, ponto de medição de vapor de solo).
- Tipo/ equipamento de coleta de amostras (seringa, sonda).
- Relação entre as dimensões do furo e da sonda.
- Profundidade de amostragem (profundidade mínima: 1m sob asuperfície do terreno, no caso de depósitos antigos, 1m sob a cobertura; profundidade máxima: até 1m acima da superfície do lençol freático).
- Levantamento da profundidade (sondagem ou perfuração até a profundidade de coleta, sondagem em etapas em passos mínimos de, por exemplo, 0,5 m).
- Raio de influência da amostra:
  - pequena, pontual, horizontal (corresponde a um volume de vapor do solo de aproximadamente 10 ml),
  - média, pontual, horizontal ou integral no comprimento de sondagem e da perfuração (corresponde a um volume de vapor de solo de aproximadamente 2 a 5L),
  - grande, difusa; volume de vapor do solo coletado até, aproximadamente, 20L.
- Volume de coleta e período de coleta (taxa de bombeamento, geralmente até 1 L/min.):
  - Volume até 10 ml, aproximadamentre, 10 s.
  - Volume até 5 L, aproximadamente, 5 min.
  - Volume até 20 L, aproximadamente, 20 min.
- Volume morto do equipamento de extração:
  - Pequeno na extração de vapor de solo com seringa,
  - Grande na extração de vapor de solo com sonda.
- Coleta de amostras
  - Recipientes de coletas, por exemplo, pipeta Pasteur conforme Neumayr, vidro headspace, coletor de gás (tubo coletor de gás), etc.
  - Adsorção em diferentes materiais (por exemplo, carvão ativado, resina XAD e outras).
  - No sistema de medição fechado (circuito de amostra) para a medição direta.

Antes do início da amostragem, assim como ao final da campanha de amostragem de vapor do solo, deverão ser registrados os parâmetros no local: temperatura, pressão e umidade do ar, e anotados no protocolo de amostragem.

Para evitar, ou poder estimar o máximo possível, os erros na coleta de amostras de vapor do solo, deverão ser observados os seguintes fatores:

a) Realizar a amostragem somente após o ajuste do equilíbrio dos componentes de vapor de solo ($CO_2$ constante).

b) A amostra deverá ser retirada antes da bomba e o material de adsorção deverá ser colocado antes da bomba.

c) Deve-se garantir que o ar atmosférico não influencie a amostra do vapor de solo. Para a avaliação da vedação de um ponto de medição de vapor do solo, ou para a identificação de ar atmosférico externo na coleta de maiores volumes de vapor do solo, deverá ser medida a concentração de dióxido de carbono e oxigênio no vapor do solo, como teste de qualidade. O teor de dióxido de carbono é maior que no ar externo devido a processos de atividade microbiana. Com a medição contínua do teor de dióxido de carbono durante a amostragem, a vedação do ponto de medição pode ser avaliada e melhorada, caso necessário.

d) A vazão deverá ser adaptada à condição do solo, e deverá ser mantida bastante baixa e constante com o mesmo vácuo. No entanto, se as vazões forem pequenas, pode ser que lentes de gás de aterros não sejam reconhecidas como tal.

e) Amostragem dupla ou múltipla de, no mínimo, um ponto de medição para a estimativa da representatividade da amostra de vapor de solo coletada.

f) Todos os componentes do sistema de coleta que entraram em contato com vapor do solo durante a amostragem só podem ser utilizados uma vez, ou deverão ser descontaminados antes da reutilização (com um secador de ar quente, forno, fervendo em água, stripping com gás inerte).

g) Se as análises de vapor de solo forem realizadas em dias consecutivos, é necessário realizar a amostragem em dois pontos de medição sobrepostos, para poder garantir a comparabilidade dos resultados das análises de vários pontos em uma série de vários dias ou para poder estimar eventuais erros.

h) Coleta de amostras de ar de ambiente para garantir que não há risco de contaminação para as amostras de vapor do solo. Isso faz sentido na coleta de amostras em áreas utilizadas industrialmente, uma vez que no ar ambiente pode haver uma alta carga básica de contaminantes orgânicos, que pode ser interpretada falsamente como contaminação de vapor do solo.

i) Identificação exata e definitiva das amostras no local, imediatamente após a retirada, para evitar confusões posteriores.

j) Outros fatores: veja fonte /36/, (2.), anexo A.

Em princípio, deverá ser atentada, além da consideração das medidas de saúde ocupacional, (veja seções 2 e 5.3.1) a máxima limpeza da ferramenta para evitar contaminações do material da amostra. Sondagens com amostrador tubular de percussão deverão ser realizadas sempre com um martelete elétrico. Para evitar contaminações cruzadas, a amostragem deverá ser realizada de preferência do ponto da contaminação mais baixa ao ponto de contaminação máxima ($C_{min}$ -> $C_{max}$).

Os equipamentos/ intrumentos listados na tabela 5-6 são equipamentos padrão na amostragem de vapores do solo.

*Tabela 5-6: Equipamento padrão para a coleta de amostras de vapor do solo para determinar VOCs conforme E DIN ISO 10381-7 (2004).*

| Equipamento e finalidade | Exigências, limitações de uso |
|---|---|
| Marteletes elétricos para cravar sondas de vapor de solo e para criar furos com sondas com amostrador tubular de percussão, gerador para a operação de equipamentos elétricos | Possível contaminação com gases de escapamento, gasolina e óleo de motores a combustível deverá ser evitada. O gerador deverá ser instalado a uma distância suficiente e na direção do vento adequada |
| Extrator (hidráulico ou mecânico) | |
| Martelete elétrico ou dispositivo de perfuração rotativa para furar superfícies seladas ou compactadas | |
| Sondas de vapor do solo | Estável, resistente à temperatura, inerte (aço inoxidável), fáceis de operar, extensíveis sem vazar gás, fáceis de limpar, volume morto conhecido, área de abertura estreita definida, cabeçote de coleta de amostras com septo, se necessário. Conexão entre o registro de gás e cabeçote da sonda para poder realizar, se necessário, mediçãoes diretas com um cromatógrafo de gases |
| Bomba para a extração de vapores de solo | Regulável em relação ao fluxo de volume, de preferência com o volume desejado ajustável constantemente (como alternativa um equipamento para a medição de gás). Na aplicação de tubos detectores diretos deve-se usar a bomba a vácuo de foles adequada |

| **Equipamento e finalidade** | **Exigências, limitações de uso** |
|---|---|
| Manômetro (se não estiver integrado na bomba) | Para a medição do vácuo decorrente da coleta do vapor do solo |
| Fluxômetro | Para a medição do volume de amostragem |
| Separador de água, se necessário | Por exemplo, frasco wulff |
| Equipamento de coleta das amostras | Por exemplo, pipetas pasteur, tubos coletores de gás, frascos com septo revestido em PTFE (frascos devapor, volume 10 ml ou 20 ml; os septos deverão ser auto-vedantes após a introdução ou retirada da ponta). Um equipamento amostrador e, se necessário as tampas, deverão ser aquecidas antes de usa-las, para evitar uma contaminação. As denominadas “bolsas de gás" não são adequadas para a análise de VOCs |
| Cartucho (butano) com queimador | Para a fusão das extremidades das pipetas Pasteur com amostra |
| Alicate para fechar frasco de septo | Para a fixação estanque contra gás dos septos às ampolas com anéis de vedação de alumínio |
| Tubinhos de adsorção com carvão ativado ou XAD-4 (incluindo capas de proteção). | Capas protetoras estanques para o transporte e o armazenamento |
| Agente ou equipamentos de decontaminação | |
| Seringa de vidro | Estanque contra gás |
| Dispositivo de evacuação (bomba a vácuo ou seringa com grande volume) | |
| Tubos de conexão | De preferência em material inerte (aço inoxidável) |
| Relógio para determinar o início da amostragem ou o período de amostragem | |
| Barômetro para observação (com diversas medições) da pressão atmosférica | Calibração |
| Termômetro para a medição da temperatura externa e a temperatura do vapor do solo | |
| Psicrômetro para a medição da umidade relativa da atmosfera (ou higrômetro) | |

#### 5.3.8.1.1 Medição de compostos orgânicos voláteis de vapores no solo (Soil Gas Survey)

Uma técnica de campo (fonte /34/) empregada no trabalho de "*screening*" é a metodologia *soil gas survey* com detector de foto-ionização (PID). O PID é um equipamento portátil não específico, utilizado na determinação de uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos na forma de gás ou vapor, e que utilizam uma lâmpada de luz ultravioleta no seu interior, para fornecer a energia de ionização. O princípio do método é detectar somente substâncias que são ionizáveis abaixo, ou à intensidade da lâmpada usada no aparelho para a ionização dos compostos. O analisador responderá à maioria dos vapores que têm um potencial de ionização menor ou igual ao potencial de ionização da lâmpada ultravioleta. Os detectores de fotoionização são geralmente empregados para a determinação total de VOC mesmo em baixas concentrações.

*Uma atribuição das respectivas substâncias não é possível, o valor de medição é, portanto, parâmetro de somas.*

Princípio de medição (fonte /38/)

Gases podem ser ionizados mediante a radiação por fótons (quantuns de luz). A capacidade de ionização de um gás depende de seu potencial próprio e da energia dos fótons. Nos PIDs são utilizadas lâmpadas UV como fontes de fótons. Os fabricantes oferecem respectivamente lâmpadas UV com energia de ionização de força distinta. A princípio vale que as fontes de fótons de maior energia (lâmpadas 11,7 eV) podem registrar a maior quantidade de gases. Gases com um potencial de ionização maior do que 11,7 eV como metano, dióxido de carbono ou nitrogênio não são detectados. Se esses gases, no entanto, ocorrerem em altas concentrações na amostra medida, a exibição de PID pode ser influenciada (efeito de "quenching"). Esse efeito causa uma indicação negativa no equipamento de medição. Com a calibração do detector de gás com um respectivo gás de calibração que contém percentuais desses "gases de interferência" esse efeito pode ser eliminado. As amostras são transportadas por uma bombinha de vácuo para a câmara de ionização. O valor de medição pode ser lido diretamente ou armazenado em equipamentos programáveis.

Realização da medição (fonte /34/)

*(Atende o procedimento da CETESB para avaliação de passivos ambientais e resolução CONAMA 237)*

A perfuração deve ser realizada por meio de métodos seguros e compatíveis com as condições da área. A medição[68] dos gases no solo deve ser realizada por meio de um dos seguintes procedimentos (veja figura 17):

- Sonda constituída de um tubo aberto de pequeno diâmetro (2,5 cm ou menos) e uma mangueira de material plástico (nylon ou teflon). A sonda deve ser cravada a um metro abaixo da superfície do terreno, sendo parcialmente retirada (aproximadamente 25 cm) ao ser atingida essa profundidade e realizada a medição por meio de analisadores de gases adaptados à mangueira;
- Perfuratriz com broca de 16 mm de diâmetro, sonda metálica de 10 mm de diâmetro, com 16 perfurações de 3 mm de diâmetro cada nos últimos 40 cm de sua extremidade inferior, e mangueira de material plástico (nylon ou teflon).
  O piso e o solo subjacente devem ser perfurados até a profundidade de 1 metro, devendo, imediatamente após a retirada da perfuratriz, ser introduzida a sonda e realizada a medição por meio de analisadores de gases adaptados à mangueira.

[68] Por exemplo, com medidor de gases hidrocarbonetos da Dräger, Auer ou GasTech (modelo INNOVA-SV com eliminação de metano e hidrocabonetos totais; Range de 0 a 10.000 ppm com incrementos de 20 em 20 ppm; Bomba de sucção e datalogger interna, alarme sonoro e visual).

Ao final de cada medição de gases, os furos devem ser preenchidos com uma calda de cimento ou bentonita umedecida, evitando assim que os produtos que eventualmente sejam derramados atinjam o subsolo por meio desses furos.

*Figura 17: Equipamento com detector de foto-ionização (PID).*



Avaliação e aplicação do método

Medições com o detector de gás PID têm valor de informação limitado no que se refere às investigações orientativas de possíveis contaminações com solventes clorados. Estas podem, no entanto, fornecer primeiras informações. Nos setores de segurança de trabalho e na investigação e remediação de áreas contaminadas, as medições com o detector de gás PID cumprem uma função importante no monitoramento de concentrações de poluentes no ambiente de trabalho.

Uma medição quantitativa de determinadas substâncias não é possível.

Os seguintes compostos podem ser *detectados com facilidade*:

- Tricloroeteno
- Tetracloroeteno
- Cloreto de vinila

Os seguintes compostos *não podem ser deterctados ou são detectados com dificuldade* (não recomenda-se a medição pois não há sensibilidade ou a sensibilidade é baixa):

- Cloroetano
- Triclorometano (clorofórmio)
- 1,1,2,2-Tetracloroetano
- Tetraclorometano (tetraclorocarboneto)
- 1,1,2-TCA (1,1,2-Tricloroetano)

Orientações a respeito dos procedimentos de investigação podem ser obtidas no capítulo VI, seção 6200 do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", bem como nos "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" constante do site http://www.cetesb.sp.gov.br/ no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis".

#### 5.3.8.1.2 Processos de coleta ativos, processo direto e processo de adsorção

Em comparação aos processos de adsorção abaixo descritos, há, para os processos diretos, maiores limites de determinação para os componentes individuais de solventes clorados. Nos procedimentos diretos, o vapor de solo é transportado diretamente ou com um passo intermediário (coletor de gás), a um cromatógrafo de gás para análise (veja fonte /36/, 4.) Para a amostragem, são utilizados, no processo direto, os procedimentos de coleta de amostras mencionados a seguir.

Para a análise com o cromatógrafo de gás no laboratório, as substâncias adsorvidas em sólidas (por exemplo carvão ativado) são dessorvidas com solventes. A amostra é injetada no cromatógrafo de forma líquida do produto dessorvido ou de forma gasosa.

### ***A) Procedimento direto***

Coleta em coletor de gás (tubo coletor de gás, "tubo de gás")

Essa opção de coleta exige a extração do vapor de solo e aplica-se especialmente para a análise simultânea do vapor do solo e gases de aterros.

Quando se usa tubos de gás como recipientes de amostra deve-se garantir, que, antes da amostragem, seja extraído, no mínimo, o dobro do volume com o tubo coletor de gás. Os registros nas duas extremidades do tubo coletor de gás deverão ser fechados simultaneamente para que não haja diferenças de pressão no tubo coletor.

Coleta de amostras em pequenas quantidades em frascos headspace (frascos com septo) ou tubinhos de vidro (método de Neumayr)

A amostragem é realizada com uma sonda de amostragem (por exemplo, a denominada sonda Kelder (veja figura 18A, simplificada, em /40/ e fotos 19A-G)) realizando-se previamente um furo na zona de aeração. Após a vedação do furo contra acesso de ar estranho, o vapor de solo é aspirado com um fluxo de volume[69] de aproximadamente 150 L/h de forma integrada, em todo o comprimento de furo. Após um tempo de lavagem suficiente, o vapor de solo é retirado com uma seringa descartável com um sistema de bypass.

A amostra obtida com o método de extração é injetada imediatamente em um frasco de Headspace[70] fechado com ligeira sobrepressão (5, melhor 10 ou 20 ml). Antes do enchimento, deve-se verificar se os tampões do frasco headspace estão bem vedados. Além disso, só deverão ser utilizados septos bem vedados (veja fonte /36/, 4.) Para o deslocamento do ar no frasco e para compensação de pressão é usada uma segunda agulha.

*Sobre a característica dos recipientes de amostras headspace deve-se observar o seguinte:*

Dependendo da configuração técnica do cromatógrafo deverão ser usados frascos de septo adequados em comum acordo com o laboratório (volume geralmente 10 ou 20 mL). O uso de pipetas Pasteur também é possível. Para evitar a adsorção, deve-se usar septos revestidos com PTFE. Deverão ser adotados septos (de borracha butílica), que vedam automaticamente após a perfuração. Dependendo do equipamento técnico, deverão ser usadas, de preferência, capas de alumínio. O material das capas deverá ser documentado. Os frascos coletores de gás e septos deverão ser aquecidos antes da amostragem. O fechamento dos frascos de septo deverá ser realizado com muito cuidado: a borda de vidro sem sujeiras, septo plano, aplicação

[69] dependendo das definições específicas do país e da situação do solo também é usada uma taxa de bombeamento de 12 - 60 L/h

[70] Para evitar contaminações cruzadas no terreno, a quantidade de frascos de septo necessária, de 10 ml ou 20 ml, já deverá ser selada antes da coleta de amostras em áreas livres de contaminação com capas de borda dobrada (deve-se atentar para que as tampas sejam absolutamente fechadas, ou seja, fechem de forma firme e uniforme / realizar teste de giro!).

correta do alicate, colocação uniforme da tampa na borda inferior do vidro, verificação após o fechamento: a tampa não pode ser virada manualmente nem com força.

A principal característica do *headspace* é a possibilidade da determinação de componentes voláteis da amostra a ser estudada de forma direta. Além disso, o *headspace* torna-se insubstituível e muito eficiente, pois possibilita a introdução da amostra sem pré-tratamento no cromatógrafo (veja figura 18B).

Durante o enchimento deve-se observar o seguinte:

a) A transferência da amostra de vapor para o recipiente de amostra é uma das principais fontes de erro. O ar existente no recipiente de amostra deverá ser completamente deslocado pelo vapor de solo. Para isso o recipiente é lavado com o volume triplo de vapor do solo. O vapor do solo deverá sair da seringa para a área interna do recipiente mais longe da abertura de saída. Isso deverá garantir um deslocamento suficiente do ar atmosférico.

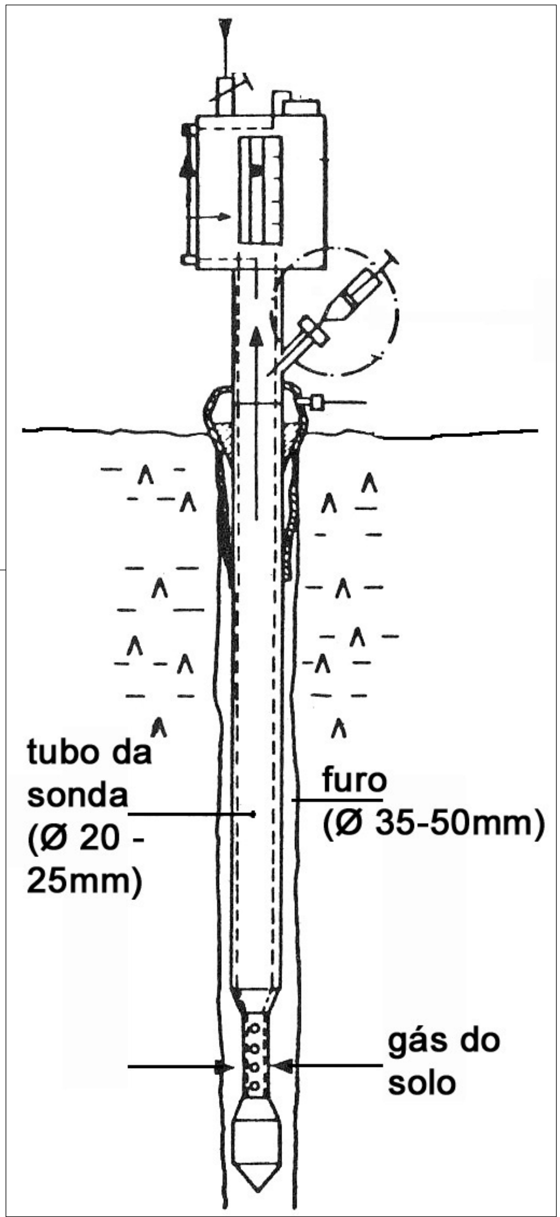
b) O equipamento e os recipientes de amostragem não podem ser armazenados em salas nas quais são guardados solventes e combustíveis. As seringas deverão ser limpas após cada amostragem mediante evacuação e aquecimento. Para evitar contaminações cruzadas na troca de seringas e tubos de amostras, essa deverá ser realizada em ar livre de contaminações, a não ser que sejam usadas seringas descartáveis.

c) Um recipiente de amostra não preenchido com amostras (branco) e transportado junto com as outras amostras para poder controlar possíveis contaminações durante o transporte e armazenamento. Na coleta de quantidades pequenas (método Neumayr) é coletado vapor do solo com uma seringa na ponta da sonda de medição, de 3 a 10 ml de conteúdo, e uma agulha de comprimento suficiente. Puxando a seringa com um cabo, o vapor de solo é aspirado. A sonda de medição é retirada do solo e a ponta é desconectada, de forma que a seringa possa ser retirada.

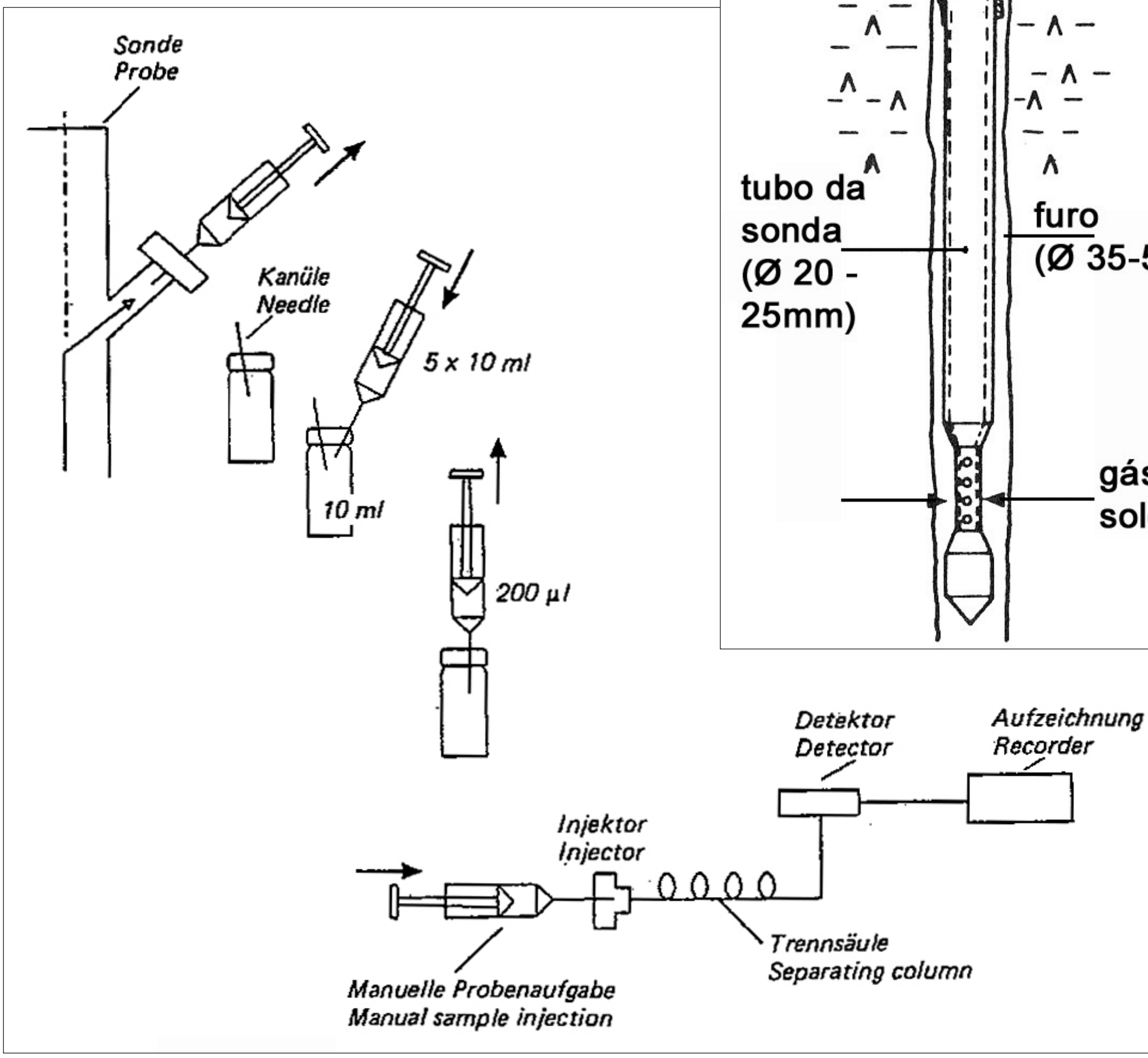
O saturamento do vapor de solo com água pode causar graves problemas nesse processo. A coleta de amostras não pode ser controlada visualmente, além disso, deverão ser observadas as limitações descritas na fonte /36/, 2. A amostra de vapor de solo obtida no método Neumayr pode ser acondicionada com a seringa ou conforme descrito acima, em frascos *Headspace* ou ampolas de vidro que possam ser derretidas (por exemplo, pipetas pasteur). O volume das ampolas de vidro pode ser, no máximo, um terço do volume de vapor de solo retirado.

*Figura 18A e B: Sonda de amostragem e amostragem de vapor do solo com o método "headspace", transferência do gás para o frasco "headspace", veja fotos 19 (fonte /36/, 2.)).*

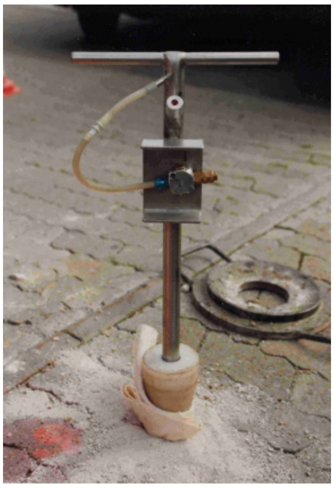
***A:*** *Sonda de amostragem.*




***B:*** *Transferência do gás para o frasco "headspace" e injeção no injetor da coluna do GC-FID. A etapa entre o recipiente Headspace e o GC-FID hoje é geralmente realizado com um amostrador automático.*



*Fotos 19A-H: Principais elementos da amostragem de vapor do solo com o método “headspace”. **A:** Preparo do frasco “Headspace” (frasco de vidro 20 ml com tampa revestida de Teflon), **B:** Detecção / localização dos equipamentos subterrâneos (de tubulações, de energia elétrica e de telemetria, tanques..), **C:** Perfurações de 100 mm com martelo de percussão (martelete elétrico), **D, E:** Amostragem de gases do solo da zona de aeração com sonda especial (no furo da sondagem), **F, G:** Transferência do gás para o frasco “headspace” (depois: transporte / envio das amostras ao laboratório **H** para a análise cromatográfica de gás – (GC-FID).*

| | | |
|---|---|---|
|  **A** |  **B** |  **C** |
|  **D** |  **E** |  **F** |
|  **G** |  **H)** | |

### *B) Processo de adsorção*

Processo de adsorção com extração de vapor do solo

Uma opção da coleta de vapor do solo é o processo de adsorção (veja fonte /36/, 3.). Aqui são aspirados diversos litros de ar por tubinhos de adsorção. Os tubos de adsorção podem ser inseridos no solo na ponta de uma sonda, ou podem se encontrar fora do solo, diretamente na frente de uma bomba de extração. Desta forma, a quantidade de ar necessária é conduzida por uma bomba ao tubinho. Neste caso os tubinhos são preenchidos, dependendo das propriedades específicas dos gases contaminantes, ou das exigências ao resultado de medição, com carvão ativado, resina XAD[71], silicagel ou tenax. Após a adsorção, os poluentes são dessorvidos dos materiais de suporte com solventes adequados (ou por desorção térmica) e determinados nos extratos (ou diretamente) com uso de cromatógrafos.

Durante o processo de adsorção, é conduzida uma quantidade de vapor de solo, de 2L a 20L, por um tubinho com material de adsorção. Para excluir o risco de aspirar ar ambiente, recomenda-se o bombeamento de um volume de 1 - 2L (em solos finos normalmente 5L, no máximo 20L), com uma taxa de extração máxima de 1 L/min. A seletividade (tipo de substâncias adsorvidas) e a capacidade de carga (quantidade de substâncias adsorvidas sem perdas) dependem fortemente do material e da quantidade de adsorção, assim como da composição do vapor do solo.

É importante que os materiais de adsorção, antes do uso, sejam testados em relação às substâncias a serem determinadas, se a empresa fornecedora não tiver recomendado expressamente o material para o objetivo pretendido, e garantir sua qualidade (deve-se atentar para a problemática específica no parâmetro do cloreto de vinila).

Independente das informações do fabricante, deverão ser realizadas as seguintes medidas de qualidade:

a) Para análises de vapor do solo deverão ser usados sempre tubinhos de adsorção com zona de segurança.

b) Para a constatação de eventuais contaminações cruzadas dos tubinhos de adsorção na coleta de amostras, transporte e armazenamento, deverão ser analisadas sempre uma amostra como branco de campo, ou seja, tubinhos de adsorção sem vapor de solo aplicado, que são transportadas juntos aos tubinhos de adsorção para o local de amostragem e deste para o local de armazenamento, e armazenados em condições idênticas. Perdas de armazenameto e transporte podem ser reconhecidas com tubinhos de adsorção dotados com carga conhecida.

[71] As resinas de adsorção Amberlite XAD-2 (poliestireno-divinil-benzeno), XAD-4 (poliestireno-divinil-benzeno) e XAD-8 (éster acrílico) são usados como alternativa para a adsorção em carvão ativado.

Na tabela 5-7 consta a comparação das vantagens e desvantagens do processo direto e de adsorção.

*Tabela 5-7: Comparação de processo direto e de adsorção.*

| | **Processo direto** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Pipeta de pasteur** | **Frasco headspace** | **Tubo coletor de gás** | **GC<br>Análise no local** |
| **Vantagens** | • Processo relativamente simples<br>• A amostra de vapor de solo é idêntica à composição do vapor do solo in situ | • Frascos de headspace fechados antes do enchimento, assim não há contaminação antes da amostragem<br>• Análise simultânea dos gases de aterros é parcialmente possível<br>• A amostra de vapor de solo é idêntica ao vapor do solo no local | • Uma análise múltipla é possível<br>• Com uma quantidade maior da amostra, outras substâncias podem ser analisadas (por exemplo, gases de aterros), geralmente gases principais e substâncias-traço<br>• A amostra de vapor do solo é idêntica ao vapor do solo no local | • Resultado disponível imediatamente<br>• A quantidade de amostras para a análise em laboratório pode ser reduzida, se necessário<br>• Possibilidade de delimitação imediata de focos de contaminação |
| **Desvantagens** | • Possivelmente volume de amostras muito pequeno<br>• Somente uma única análise é possível<br>• Pode haver alterações na química do vapor de solo ao manusear a amostra<br>• Pode entrar ar atmosférico<br>• Difícil manuseio das pipetas (quebra de vidro) | • Possivelmente volume de amostras muito pequeno<br>• Pode haver alterações na química do vapor de solo no manuseio da amostra<br>• Pode entrar ar atmosférico | • Tempo de armazenamento limitado<br>• Possíveis efeitos de adsorção, assim como de condensação na parede interna do recipiente<br>• Bastante trabalhoso | • Maior necessidade de aparelhos no local<br>• Menor exatidão comparado com a determinação no laboratório |

| | **Processo de adsorção** | | |
|---|---|---|---|
| | **Tenax** | **Carvão ativado** | **Resina XAD**[72] |
| **Vantagens** | • Análise múltipla é possível<br>• Limite de detecção reduzido com adsorção | | |
| **Desvantagens** | • Adsorção e desorção dos respectivos compostos da amostra possivelmente não são completos | • Adsorção e desorção dos respectivos compostos da amostra possivelmente não são completos<br>• Uma extração incompleta é possível | |
| | • Reações de deslocamento na adsorção | | |

[72] veja item 5.3.8.1.4

#### 5.3.8.1.3 Sistemas passivos de medição de vapor de solo

Além do processo de adsorção descrito como extração ativa do vapor de solo, há também sistemas de medição de vapor de solo passivos[73]. Para isso, é inserida uma quantidade de adsorvente definida no solo, que é mantida lá por um determinado período. O adsorvente recebe os poluentes do vapor de solo, até que se forme um equilíbrio. Esse equilíbrio é realizado de acordo com o estado do solo. Os sistemas de medição de vapor de solo só são adequados para *informações qualitativas*.

A determinação dos poluentes é realizada com um cromatógrafo após a elução ou após a desorção térmica do adsorvente. A informação dos teores de contaminantes ocorre, por exemplo, em miligramas de poluente por grama de produto adsorvente. Isso apresenta, contudo, a desvantagem de que os valores obtidos não podem ser comparados com os valores de orientação usuais. Como o equilíbrio depende do material adsorvente, diferentes materiais adsorventes podem fornecer resultados diferentes para a mesma matriz de solo.

#### 5.3.8.1.4 Ensaios de extração de vapor de solo

Para a determinação dos parâmetros físicos dos solos (permeabilidade, vazão, etc.) e da carga de contaminates no vapor do solo (concentração durante o período de ensaio) na área analisada, são realizados ensaios de extração de vapor do solo (as explicações baseiam-se especialmente na fonte /41/.

No local do teste é instalado um poço de extração. O vapor do solo é extraído da zona insaturada mediante aplicação de uma vácuo (por exemplo, com compressor radial). Os equipamentos são instalados temporariamente. O ensaio duram geramente algumas horas ou até alguns dias. A emissão de gases é controlada com técnicas adequadas (veja item 12.3.1.1), para ensaios curtos usa-se geralmente processos de adsorção (filtro de carvão ativado).

A extração de vapor de solo consiste basicamente dos seguintes componentes:

- O poço de extração instalado no solo contaminada.
- O equipamento de extração bombeia o vapor do solo mediante um vácuo.
- O filtro que elimina os contaminantes do vapor do solo aspirado.

No caso de instalações de extração do vapor de solo, a amostragem é realizada tanto no ar de entrada (bruto) como também no ar de saída. A amostragem é realizada normalmente com tubos de adsorção.

A amostragem de vapor do solo deverá ocorrer sempre entre o poço de extração e bomba de vácuo. O vapor de solo na saída de bombas a vácuo e compressores radiais pode apresentar temperaturas muito altas de forma que o esfriamento no recipiente de amostras provoca um vácuo. Na abertura do recipiente pode entrar outro ar, que dilui as amostras de gás a serem analisadas (→ resultados reduzidos). No caso de bombas a vácuo lubrificadas a óleo, é gerada uma neblina de óleo junto com o vapor de solo aspirado, que pode comprometer o resultado da análise.

A extração do vapor do solo para fins de remediação provoca uma considerável interferência na atmosfera do solo, influenciando assim o resultado da medição que segue. Por isso, os resultados do fluxo de gás de uma extração geralmente não deverão ser comparados com os resultados do levantamento.

[73] por exemplo, processos da empresa W.L.Gore & Associates GmbH: O agente de adsorção (por exemplo, Tenax ou Ambersorb®563) é colocado em cápsulas de GORE-TEX que por sua vez são inseridas em um tubo de suporte do mesmo material (módulo). O módulo é permeável para gás em toda a sua superfície, mas impermeável à água. O transporte é realizado em um vidro rosqueável vedado com tefal. Para a medição o módulo é introduzido no furo realizado previamente com uma lança de metal. O fabricante recomenda uma profundidade de furo entre 1 a 2 m e um diâmetro de furo entre 10 a 36 mm. Depois o furo é enchido ou fechado com um cone vedante fornecido.

Um ensaio de extração de vapor de solo é, geralmente, realizado no âmbito de uma investigação para remediação. Assim, é testado sob determinadas condições, se o vapor de solo contaminado pode ser extraído da zona insaturada e em quais quantidades. O ensaio costuma ser realizado durante 5 dias.

Assim como o processo de remediação propriamente dito, o teste prévio também só pode ser realizado se o solo apresentar uma permeabilidade suficiente para o vapor contaminado com compostos voláteis. Uma permeabilidade suficiente para gás existe geralmente a um valor de permeabilidade $k_f$ mínimo de $10^{-5}$ m/s (areia fina). A volatilidade dos contaminantes deverá ser estimada com a pressão própria do vapor, a concentração de saturação no ar, assim como a constante Henry.

Para uma melhor reprodução e comparação dos resultados de teste, o ensaio de extração de vapor de solo deverá ser realizado em condições padronizadas.

Para isso deverão ser construídos um poço de extração, e, no mínimo, dois pontos de medição de vapor de solo. Os trechos de filtro não deverão ser maiores que 2 a 3 m em todos os poços. As distâncias dos pontos de medição até o poço de extração não deverão ser maiores que 5 a 10 m. Como equipamento padrão de extração deve-se usar um compressor radial ou, no caso de solos com um valor de permeabilidade $k_f$ de $< 10^{-5}$ m/s *bombas de vácuo*. Junto com o ensaio deverão ser realizadas diversas medições para controle de qualidade, necessárias para a avaliação correta conforme o plano de medição definido.

Em uma extração de vapor de solo deve-se comprovar sempre que a área contaminada está sendo considerada integralmente na extração. Para isso, deverão ser realizadas testes de raio de influência. Estes poderão ser realizados com processos qualitativos e quantitativos. Uma possibilidade de medições qualitativas é o uso de tubinhos que emitem uma fumaça. Se o tempo estiver adequado (seco, sem vento) a fumaça é aspirada no ponto de medição de controle influenciado pela extração, desviando assim da direção normal de subida. Essa observação permite somente uma *avaliação subjetiva*. No caso dos *processos de medição quantitativos* o vácuo existente em cada poço devido à aspiração é medido indiretamente (conversão de mm de coluna de água para pascal) ou diretamente (1 mbar = 100 Pa) com um nível barométrico ou uma medição de pressão diferencial eletrônica (área de medição de 0,5 a aproximadamente 40 mbar).

Os objetivos dos testes de extração são:

- Levantar a disponibilidade dos compostos voláteis, estimar o volume que pode ser removido (consideração da carga) e determinar as características do vapor do solo aspirado.
- Registrar o raio de influência da extração.
- Definir a melhor vazão para a extração, considerando a situação local.
- Estimar o sucesso da remediação do solo com a extração do vapor de solo.
- Definir o número necesário de poços de extração de vapor de solo para uma operação de remediação subseqüente.
- Fornecer os principais dados básicos para uma estimativa de custos de um saneamento subseqüente por extração do vapor de solo.

Todos os dados importantes para o ensaio de extração de vapor de solo deverão ser documentados em um protocolo de amostragem. Um modelo de protocolo consta no anexo 3.

#### 5.3.8.1.5 Documentação e protocolo de amostragem

Todos os dados necessários para a identificação e análise da amostra precisam ser registrados. São estes, especialmente:

- Nome do projeto.
- Descrição do local de coleta.
- Data e horário da amostragem.
- Profundidade de coleta.
- Volume de vapores do solo transferidos para o recipiente.

Além disso, deverão ser documentadas quaisquer observações que possam ter influência direta ou indireta no resultado de medição:

- Taxa e quantidade de vazão.
- Vácuo.
- Volume morto das sondas dependendo da profundidade de coleta ou para cada metro corrente.
- Processo de coleta.
- Particularidades e observações na coleta das amostras (como a ponta da sonda molhada), informações sobre a estrutura do solo com restos de sedimentos na ponta.
- Propriedades da superfície (selada, não selada).
- Temperatura e pressão atmosférica e seu desenvolvimento no decorrer do tempo.
- Chuvas, mudanças de tempo.

Todas as informações acima mencionadas deverão ser documentadas em um protocolo de amostragem. Um modelo do protocolo de amostragem consta no anexo 2.

Uma vez que as condições externas influenciam fortemente a coleta de amostras de vapores de solo, os dados relevantes para cada amostragem deverão ser protocolados separadamente.

### *5.3.8.2 Amostragem de solo*

Os procedimentos da amostragem de solo devem atender as especificações contidas na seção 6300 do capítulo VI, "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/, bem como nos "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" constante do site http://www.cetesb.sp.gov.br/ no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis". Conforme a ABNT os procedimentos da amostragem de solo atingem as seguites normas:

| | |
|---|---|
| **ASTM D 6286:** | • Standard Guide for Selection of Drilling Methods for Environmental Site Characterization |
| **ISO 10381-2: 2002** | • Gives guidance on techniques for taking and storing soil samples so that these can subsequently be examined for the purpose of providing information on soil quality.<br>• Gives information on typical equipment that is applicable in particular sampling situations to enable correct sampling procedures to be carried out and representative samples to be collected. Guidance is given on the selection of the equipment and the techniques to use to enable both disturbed and undisturbed samples to be correctly taken at different depths.<br>• The guidance provided is intended to assist in the collection of samples for soil quality for agricultural purposes and also provide guidance for the collection of samples for contamination investigations which will require different techniques and skills.<br>• ISO 10381-2:2002 makes reference to some aspects of the collection of samples of groundwater and soil gas as part of a soil sampling programme. |
| **ISO 10381-3:** | • Guidance on safety |

O problema principal da amostragem/ análise é a volatilidade dos solventes clorados da substância sólida. O preparo das amostras, portanto, diferente dos compostos não orgânicos, não pode ser realizado com os métodos de sondagem clássicos. Os compostos de solventes clorados deverão ser isolados do material de amostra de forma não-destrutiva. Por isso, existe uma grande diversidade de métodos de preparo das amostras e opções de processos para análise para essa área.

#### 5.3.8.2.1 Amostragem com amostrador tubular sem liner

Por motivos de garantia de qualidade, as sondagens com amostrador tubular a percussão são especialmente adequadas para solventes clorados (e somente para tipos de solo com granulação ≤ 2 mm). O amostrador tubular deverá ser amostrado após a extração (veja abaixo). A amostra (material fino) deverá ser retirada do interior do amostrador. Deve-se evitar, de preferência, a ruptura do material de solo. Em caso de compostos voláteis poderão ocorrer perdas altas devido à evaporação na retirada e no transporte do material. Para que isso não aconteça, a amostra pode ser estabilizada, já no local de amostragem, com um solvente adequado (por exemplo, com metanol).

Na amostragem a percussão com um diâmetro de 60 a 80 mm para solo com uma granulação ≤ 2 mm, os seguintes procedimentos são considerados seguros na qualidade e praticáveis: imediatamente após a extração da sonda e do descarte das partes laterais da amostra, esta é transferida diretamente para os frascos headspace. A documentação geológica, portanto, deverá ser realizada *após* a amostragem. A amostragem propriamente dita é realizada com uma seringa descartável de 5 ml, cortada, que deve ser inserida no material coletado. Esse material é transferido imediatamente para um frasco headspace de 20 ml, coberto com uma quantidade definida do solvente adequado, e o vidro headspace é fechado com septos PTFE vedantes. Uma segunda possibilidade seria transferir o material coletado diretamente para os frascos que já contém uma quantidade definida de solvente. O tipo e a quantidade do solvente (para a análise GC) deverá ser coordenado previamente com o laboratório que realiza a análise.

A amostragem de material de solo com granulação ≤ 2 mm é realizada analogamente no material coletado com amostrador tubular a percussão (diâmetro do furo 80 a 300 mm) e trincheiras recém-abertas (bordas, base).

#### 5.3.8.2.2 Amostragem com amostrador tubular com liner

Nas perfurações com amostrador tubular com liner, a amostra é revestida com uma mangueira ou bucha de plástico ("Liner"[74]). Assim podem ser evitados transportes de contaminações na parte lateral da amostra, a entrada de oxigênio e as perdas de substâncias voláteis. Essa amostragem fornece amostras de boa qualidade ("amostras de solo sem interferências"). Além disso, o material da mangueira ou do liner, assim como o armazenamento e processamento das amostras, também deverá ser adaptado aos respectivos poluentes.

Os procedimentos da sondagem ou da perfuração devem atender as especificações contidas na ABNT NBR15492 ou na ABNT NBR15495-1. O diâmetro de perfuração deverá ser definido conforme o objetivo das perfurações.

<u>O método proposto pela CETESB</u> (fonte /34/)

Iniciada a sondagem, a cada metro perfurado deve ser coletada uma amostra de solo, por meio da cravação de amostrador tubular com liner, de modo a se evitar perdas de compostos por volatilização. A amostra coletada deve ser dividida em duas alíquotas. Uma das alíquotas deve ser acondicionada em saco plástico impermeável auto-selante (preferencialmente de

[74] Liner (estanque contra gás com tampos de borracha e vedação de tefal), preferencialmente de PE = polietileno (transparente, resistente a produtos químicos) ou de aço inox ou de teflon.

polietileno), com um litro de capacidade. Essa alíquota deve ser composta pelas amostras contidas nas extremidades do liner. A outra alíquota, correspondente à parte central do liner, deve ser mantida no mesmo, sob refrigeração (temperatura inferior a 4℃). O liner deve estar totalmente preenchido pela amostra, evitando-se a existência de espaços vazios. As duas alíquotas devem ser devidamente identificadas, anotando-se o número da sondagem e a profundidade correspondente.

Na primeira alíquota deve ser realizada a medição de gases em campo, de acordo com o seguinte procedimento:

- Preencha a metade do recipiente com o solo amostrado e, imediatamente, feche o lacre. Quebre manualmente os torrões existentes (sem abrir o recipiente), agite vigorosamente a amostra por 15 segundos e mantenha-a em repouso por cerca de 10 minutos até a medição.
- No momento da medição registre a temperatura ambiente, agite novamente a amostra por 15 segundos e realize imediatamente a medição dos gases presentes no espaço vazio do recipiente, introduzindo o tubo de amostragem (sonda) do equipamento de medição no saco plástico[75] por meio de um pequeno orifício a ser feito no mesmo, evitando tocar o solo ou as paredes do recipiente.
- Registre o maior valor observado durante a medição, o qual normalmente ocorre a aproximadamente trinta segundos após o início da medição (verificar indicação contida no manual do fabricante). Medições erráticas podem ocorrer em função de altas concentrações de gases orgânicos ou elevada umidade. Nesta situação, alguns equipamentos analógicos podem indicar zero imediatamente após ter assinalado uma alta concentração de compostos voláteis. Em situações semelhantes, registre no caderno de campo, as anomalias observadas.
- Utilize equipamentos com detector de foto-ionização (PID) com lâmpada de 10,2 eV, ou maior, oxidação catalítica ou ionização em chama (FID). Siga as instruções contidas no manual fornecido pelo fabricante para o uso, manutenção e calibração do equipamento. Anote os registros correspondentes à calibração.
- Iniciada a medição com um determinado equipamento, o mesmo deve ser utilizado em todas as amostras da área investigada. Caso isto não seja possível, substitua o equipamento defeituoso por outro dotado do mesmo detector.
- Realizada a medição de gases em todas as amostras coletadas em cada sondagem, identifique a que apresentou a maior concentração e envie a amostra de solo correspondente à mesma profundidade, que se encontrava mantida sob refrigeração, para ser analisada em laboratório. Transfira essa amostra, rapidamente, para frasco de vidro com boca larga e tampa com vedação em teflon, mantendo-a, na medida do possível, indeformada, e preenchendo todo o frasco, evitando-se espaços vazios no interior do mesmo. No caso de ser utilizado frasco do tipo *headspace*, preencher a metade do frasco e lacrá-lo imediatamente.
- Identifique cada frasco com a localização do ponto de sondagem, a profundidade de amostragem e a concentração de gases medida em campo.

[75] não para amostragem de solo potencialmente contaminado por solventes clorados!

#### 5.3.8.2.3 Documentação e protocolo de amostragem

A condição principal para o controle de qualidade na classificação do solo e amostragem é uma documentação precisa e ampla. Aqui faz parte a descrição do solo e das amostras, um desenho/ mapeamento da área de análise, a medição de pontos de amostragem e um protocolo de amostragem preenchido com exatidão (um modelo do protocolo de amostragem é apresentado no anexo 1). No caso de áreas grandes, uma documentação fotográfica dos locais de amostragem pode ser necessária.

Após a seleção de pontos de amostragem adequados, assim como de um processo de coleta, a classificação do solo pode ajudar na interpretação dos resultados.

Segue o resumo das informações e dados que deverão ser documentados no protocolo de amostragem (os dados que não são obrigatoriamente necessários entre parênteses):

Dados básicos

- Nome do projeto, número de projeto, abreviação de projeto.
- Se necessário número de registro no cadastro de áreas contaminadas/ locais de resíduos (em São Paulo: observar a denominação específica da CETESB).
- Data e hora da amostragem.
- Condições climáticas durante a amostragem.
- Método de coleta de amostras.
- Responsável/instituição.

Descrição do local

- Local de coleta de amostras.
- Número de coleta de amostras ou do local dentro do projeto.
- Coordenadas.
- Croquis da localização (se houver mapa separado não é necessário, nesse caso há marcações no plano).
- Uso antigo e atual, conhecimentos prévios sobre contaminações
- Geologia local.

Descrição de camadas ou perfil

- Perfil de camadas com denominação e descrição das camadas.
- Tipo e composição dos respectivos componentes de um horizonte ou de uma camada.
- Protocolo de perfuração .
- Seqüência de horizontes, tipo de solo.
- Documentação fotográfica.

Informações necessárias para uma descrição completa de amostras

- Tipo de amostras.
- Número de amostras.
- Profundidade de coleta (de - a).
- Quantidade da amostra, estimada.
- Tipo de solo.
- Cor, odor (em caso de solventes clorados sem avaliação organoléptica!).

- Teor de matéria orgânica.
- Consistência.
- Teor de material >2mm
- Fatos de destaque como o nível de água subterrânea, percentuais de materiais antrópicos, características redox etc.
- Umidade

Para a documentação das condições da coleta, embalagem e transporte, os seguintes dados são necessários:

- Tipo de equipamento de coleta.
- Diâmetro de perfuração.
- Tratamento prévio da amostra no campo.
- Recipiente de amostras.
- Situação de luz no transporte.
- Condições de temperatura do transporte.
- Data de recebimento pelo laboratório.

Os pontos de coleta de amostras deverão ser registrados em uma planta de localização geral. Se necessário, deve ser realizado um croquis separado para cada ponto de amostragem. Além disso, os perfis de perfuração deverão ser apresentados graficamente em forma de barras. Se as perfurações forem realizadas por uma empresa subcontratada, os protoclos originais de perfuração deverão ser anexados.

#### 5.3.8.2.4 Preservação e manuseio de amostras

Devido às propriedades químicas e físicas das substâncias a serem analisadas, os recipientes de amostragem deverão ser armazenados e transportados em local refrigerado e sem luz imediatamente após a coleta e a identificação.

### *5.3.8.3 Análise do ar ambiente*

Pelo vapor de solo, os solventes clorados podem chegar aos prédios construídos acima de um foco de contaminação e sua vizinhança e, indiretamente, aos prédios a jusante (após a evaporação da água subterrânea e transporte pela zona insaturada para dentro do prédio). Com uma diluição de 1 : 100 (relação de concentração ar ambiente : vapor de solo) podem ser geradas, em casos isolados, concentrações insalubres para o ser humano. Essa possibilidade deverá ser verificada, e, se necessário, os espaços internos dos prédios deverão ser incluídos no monitoramento. Para ambientes interiores, especialmente em porões, não há necessariamente uma diluição como no ar externo. Todavia, nos porões também não há presença constante de pessoas. Se entrarem cargas consideráveis de contaminantes nos apartamentos no térreo, a diluição será muito maior do que nos porões.

Medições de ar ambiente são, portanto, realizadas pelos seguintes motivos:

- No caso de uma suspeita justificada, os solventes clorados em ar ambiente serão identificados e quantificados.
- Levantamento da exposição dos usuários do ambiente aos solventes clorados.
- Avaliação, e, se necessário, recomendações de remediação preventiva em relação à saúde.
- Ensaios comprobatórios dos resultados já existentes de exames anteriores.

- Controle do sucesso de remediação (exame posterior).

A amostragem do ar ambiente pode ser realizada, em geral, conforme dois métodos:

- No caso da amostragem ativa, são coletadas amostras adsorvidas do ar ambiente com uma bomba de amostragem ou um meio de coleta adequado.
- Na amostragem passiva, os meios de coleta adequados são expostos nos ambientes a serem anlisados durante um período para a adsorção dos poluentes.

Amostragem e medição

Como local para a coleta de amostras, utiliza-se, geralmente, o centro da sala a uma altura de aproximadamente 1 a 1,5 m, onde o equipamento de coleta de amostras é montado. Um croqui do local de amostragem deverá ser incluído ao protocolo. Durante a amostragem, as salas a serem analisadas deverão ficar fechadas. Em um tipo de amostragem realizado com freqüência, um volume de ar definido é extraído por um tubo de adsorção. O meio de adsorção e a quantidade do ar dependem do tipo e da concentração da substância analisada, assim como da sensibilidade de prova necessária. Se não houver motivos contrários, o volume de amostra a ser aspirado deverá ser de, no mínimo, 100 L, considerando uma taxa de extração máxima de 2 L/min (veja tabela 5-8). Há também os denominados sistemas de amostragem passivos, nos quais a amostragem é realizada por difusão em uma membrana. Analogamente ao ar ambiente seria realizada simultaneamente a amostragem e análise do ar externo.

Na tabela 5-8 estão apresentados os meior de coleta usados na amostragem.

*Tabela 5-8:Comparação do adsorvente, taxa de vazão e volume de amostra a ser aspirado.*

| **Meio de coleta** | **Vazão** | **Volume** |
|---|---|---|
| Carvão ativado NIOSH[76] (especialmente adequado para VOC não polares) | 0,5 - 1,5 L/min | 100 - 500 L |
| Silicagel (especialmente adequado para VOC não polares) | 0,5 - 1,5 L/min | 100 - 150 L |
| Tenax | max. 0,5 L/min | 10 - 20 L |

[76] National Institute of Occupational Safety and Health (USA)

Documentação

Além do componente do poluente propriamente dito, deverão ser determinados e protocolados adicionalmente os seguintes parâmetros:

- Temperatura do ar ambiente.
- Temperatura externa.
- Umidade do ar no ambiente.
- Umidade relativa do ar interno e externo.
- Dados meteorológicos característicos sobre as condições do ar externo (pressão atmosférica e condições climáticas).

Além disso, deverão ser caracterizadas no relatório da investigação, as situações de ventilação mediante estimativa, ou medição da taxa de troca de ar, e a construção deverá ser avaliada em relação aos caminhos de gás, locais úmidos, fissuras, situação do solo.

Medições comparativas

Para a amostragem em ambientes que podem apresentar cargas de solventes clorados de outras fontes (por exemplo, oficinas, almoxarifados de substâncias líquidas, salas de artesanato devido a solventes de esmaltes, detergentes), recomenda-se a extração de uma amostra paralela de outra sala no porão do prédio. Comparando os resultados de medição, pode-se concluir quais contaminações provêm da contaminação por solventes clorados no solo, e quais provêm das substâncias manuseadas no interior.

Se não houver exigências contrárias de investigação, todas as amostragens de ar ambiente ativas são realizadas em condições que permitem o alcance de equilíbrio de concentrações das substâncias a serem analisadas:

- As salas a serem analisadas deverão ser ventiladas pela última vez no mínimo 8 horas antes da amostragem e depois deverão ser mantidas fechadas.
- Nesse período, não é mais permitido fumar nestas salas. Artigos como sprays aromatizantes, esmalte, perfumes, desodorante ou bom-ar não poderão mais ser usados.
- A temperatura ambiente deverá estar entre 20 e 24℃ de preferência 8 horas antes da amostragem.
- Dependendo da situação pode ser importante realizar paralelamente à medição do espaço interno ainda uma medição simultânea do ar externo.
- Um caso específico é o levantamento de contaminações de ar provocadas por fontes que emitem poluentes descontinuadamente (como instalações de limpeza com solventes clorados - Lavagem a seco - que só operam durante o dia). Nesses casos a estratégia de amostragem deverá ser adaptada individualmente à tarefa de medição.

### 5.3.9 *Coleta de amostras de água subterrânea*

Segue o procedimento principal para a amostragem dos poços de monitoramento de água subterrânea, no contexto das contaminações com solventes clorados, em referência à fonte /32/, as explicações no capítulo VI, seção 6410 (Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas – Norma CETESB, 1988) do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/ e as definições da fonte /34/[77].

Após o término da construção, o poço deve ser esgotado tantas vezes quantas necessárias, até que se obtenha água com turbidez menor ou igual a 5 NTU[78]. A amostragem de um ponto de medição de água subterrânea não deverá ser realizada logo após o desenvolvimento (depois da instalação do ponto de medição), uma vez que o estado de fluxo natural da água só voltará ao normal depois de alguns dias.

Dependendo da carga de poluentes e do teor material em suspensão, existem as seguintes possibilidades de eliminação da água esgotada:

- Descarga em uma água superficial, veja item 1.7.5.2.1, tabela 1-9 (é necessária a permissão do órgão competente → em São Paulo: CETESB);
- Descarga na canalização pública, veja item 1.7.5.2.2, tabela 1-10 (descarga indireta; coordenação com o órgão competente local é necessária → em São Paulo: SABESP);
- Coleta em recipientes adequados (tanques) e destinação adequada.

***Se houver suspeita de contaminação da água subterrânea por solventes clorados, deve-se garantir, já na fase de planejamento, que a água drenada pode ser limpa conforme a sua destinação (ou seja, bacias de sedimentação suficientemente dimensionadas, filtro de areia/ pedregulho, instalação de filtros de carvão ativado!).***

Amostras representativas da água subterrânea, que em sua composição física, química e biológica representam o aqüífero amostrado, só podem ser obtidas com bobmeamento. Amostras colhidas cilindros ou bailers representam no máximo a água parada no ponto de medição ou do ambiente mais próximo ao ponto de medição.

Os equipamentos de amostragem utilizados deverão ser escolhidos dependendo da situação geohidráulica do aquífero (vazão, nível da água subterrânea) e as propriedades físicas dos poluentes a serem detectados. Se forem determinados, por exemplo, contaminantes voláteis na água subterrânea, podem ser usadas bombas de imersão. No uso de bombas de sucção ocorre um vácuo, de forma que as substâncias gasosas e voláteis possivelmente não são registradas completamente.

A coleta da água subterrânea deverá ocorrer geralmente abaixo do nível estático, de forma que durante o bombeamento o nível de água em operação permanece acima da bomba. O momento de coleta deverá ser registrado no protocolo.

*Devido às propriedades físicas dos solventes clorados (densidade específica > da água) deve-se amostrar também a área inferior do aqüífero.* Em caso de suspeita de uma fase sobrenadante, deve-se usar um sistema de medição especial para a determinação da espessura da fase (por exemplo, equipamento de medição de fase opto-eletrônico - Interface). Antes da amostragem de água subterrânea a fase sobrenadante deverá ser removida.

---

[77] A coleta de amostras de água subterrânea deve atender as especificações contidas no Sub-Anexo 03 da fonte /34/.

[78] A turbidez é medida por equipamentos eletrônicos que possuem um fonte de luz para iluminar a amostra de água presente ao seu redor e uma célula fotoelétrica que mede a intensidade de luz dispersa pelas partículas num determinado ângulo. Esta medida da intensidade de luz dispersa em uma solução é definido na química como “nefelometria” sendo os resultados nefelométricos medidos como unidade de turbidez nefelométrica, (Nephelemetric Turbidity Unit, NTU).

Antes da amostragem, a água deverá ser purgada até que a amostra represente as condições da formação. Esse momento geralmente é alcançado se os parâmetros monitorados durante um período de 5 min (período de 10 minutos com tempos de purga > 90 min) permanecerem constantes dentro das tolerâncias mencionadas a seguir (veja tabela 5-9). O monitoramento dos parâmetros fisico-químicos é realizado contínuamente, e, de preferência, em uma célula de fluxo.

A amostragem de diversos poços de monitoramento de água subterrânea de uma área deverá ser realizada em um tempo bastante reduzido (medição em uma data-base). Antes de cada amostragem deverão ser determinados os *parâmetros de campo* mencionados em tabela 5-9 e deverá ser realizado um exame organoléptico (coloração, turbidez, odor – **em casos de solventes clorados sem avaliação do odor!**- e sedimentação). Além disso, o nível de água subterrânea estático deverá ser determinado com uma exatidão de um centímetro referente a um ponto fixo e a profundidade do poço de monitoramento deverá ser verificada. A água subterrânea purgada deverá ser esgotada, de forma que a amostragem não seja influenciada.

Em caso de pouca permeabilidade ou volume do aqüífero, a coluna de água ocorrida deverá ser purgada (possivelmente várias vezes) com posterior coleta de uma amostra da água subterrânea.

O uso de packers limita-se aos poços de monitoramento integralmente revestidos com filtro em um aqüífero < 20 m. As luvas de borracha instaladas acima e abaixo da bomba de imersão (comprimento mínimo de 1 m) vedam o ponto de medição. Importante para uma amostragem em profundidade específica é a amostragem simultânea de todas as profundidades. O limite do uso dessa técnica de medição com bombas de sucção é a profundidade de aproximadamente 8m.

Durante a amostragem deverão ser evitadas influências que possam alterar a amostra. Assim deverão ser observadas as seguintes informações:

- Amostras para a análise de compostos voláteis deverão ser colocadas em frascos *headspace* ou frascos de vidro marrom de 250 mL. A coleta é realizada diretamente no bypass conectado atrás do tubo de subida.
- O enchimento dos recipientes de amostragem deve ser realizado com uma mangueira conectada com diâmetro pequeno (mangueira de bypass).
- No enchimento de frascos sem a colocação de conservantes, a mangueira deverá ser colocada no fundo do frasco e a água deverá transbordar um pouco, antes de fechar o frasco (frascos headspace deverão ser preenchidos somente até a metade!).
- Fases sobrenadantes deverão ser amostradas separadamente.
- Todos os equipamentos, especialmente bombas e tubos de subida, deverão ser limpos cuidadosamente com água destilada após cada amostragem e também entre os respectivos pontos de medição de uma área suspeita.
- Os recipientes de amostra deverão ser enxaguados com a água subterrânea analisada diversas vezes antes do enchimento, se a amostra não for conservada.

Os seguintes recipientes de amostragem são usados:

- Frascos *headspace* ou frascos de vidro marrom de 250 mL para compostos voláteis.
- Frascos de vidro branco para substâncias anorgânicas e orgânicas.
- Frascos de vidro marrom para compostos orgânicos instáveis, sensíveis à luz.
- Frascos de PE para metais pesados.

Os frascos de vidro deverão ser enchidos até a borda, sem bolhas e fechados adequadamente no caso de análises de componentes voláteis. Frascos headspace deverão ser preenchidos somente até a metade. Para evitar uma alteração da amostra é necessário realizar uma

conservação de amostra com produtos químicos no local quando se analisa metais e metais pesados, assim como mercúrio e sulfeto. O volume de amostras depende do número de parâmetros de análise e dos processos analíticos de enriquecimento, extração e comprovação.

As amostras deverão ser armazenadas em local escuro e refrigerado, e deverão ser entregues o mais rápido possível (em geral no dia da amostragem[79]) ao laboratório ("cadeia de refrigeração"). O estado de recebimento das amostras deverá ser documentado.

Todas as observações e processos durante a amostragem deverão ser documentados em um protocolo de amostragem (veja item 5.3.9.1).

O método proposto pela CETESB (fonte /34/):

Método Convencional

Purgar 3 vezes o volume da água existente no interior do poço, com a finalidade de assegurar que toda a água que por ventura esteja estagnada no poço seja removida, possibilitando a coleta de uma amostra representativa de água.

Esta purga deve ser realizada de maneira uniforme, e em vazões compatíveis com a capacidade do poço em repor água. O objetivo é que este trabalho seja realizado sem causar grande rebaixamento do nível de água no interior do poço, evitando o efeito cascata que pode ocorrer na seção filtrante nesta situação e, conseqüentemente, a aeração das amostras e perda de compostos orgânicos voláteis. Esta purga também deve ser feita de forma a evitar a criação de fluxo turbulento na área de recarga do poço (pré-filtro), evitando o arraste de sedimento para o seu interior. Desta forma, equipamentos como bailer e válvulas de pé devem ser evitados nesse procedimento.

Desde que utilizado com o cuidado necessário, o bailer pode ser empregado na coleta de amostras, devendo ser empregado um bailer distinto daquele eventualmente utilizado na purga. As válvulas de pé não devem ser utilizadas na amostragem.

Purga de Baixa Vazão (Micropurga)

Neste método procede-se uma purga controlada do poço, utilizando-se baixas vazões de bombeamento, ligeiramente inferiores à capacidade de recuperação do poço, causando o mínimo de rebaixamento possível. Durante esse procedimento, diversos parâmetros químicos indicadores devem ser monitorados, com a finalidade de definir o momento da coleta da água (água representativa da formação). Nesse procedimento deve ser utilizada necessariamente uma célula de fluxo.

A purga é concluída quando se atinge a estabilidade hidrogeoquímica, que é avaliada pela determinação sistemática dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade específica, EH, oxigênio dissolvido (OD) e turbidez. A tabela 5-9 apresenta os critérios de estabilização definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA.

[79] Por isso não há amostragem de água subterrânea às sextas-feiras!

*Tabela 5-9: Critérios de Estabilização (fonte /34/ e /32/).*

| Parâmetro | Variação permitida (fonte: EPA, 2000) | Variação permitida (fonte: /32/) |
|---|---|---|
| **pH** | ± 0,1 unidades | ± 0,1 unidades |
| **Temperatura** | - | ± 0,1°C |
| **Condutividade elétrica** | ± 3 % | ± 1,0 % |
| **Potencial oxi-redução (EH)** | ± 10 milivolts | ± 1 milivolts |
| **Turbidez** | 10% (quando a turbidez for maior que 10 NTU) | - |
| **Oxigênio dissolvido (OD)** | 0,3 mg/L | 0,2 mg/L |

Os parâmetros pH e temperatura são geralmente insensíveis para indicar o término da purga pois tendem a estabilizar rapidamente, ou mesmo não sofrem alterações perceptíveis.

O rebaixamento da coluna d'água no poço durante a purga não deve ser limitado a um valor arbitrário. O rebaixamento deve ser observado e registrado para cada poço da rede de poços de monitoramento, sendo importante alcançar a estabilização do nível d'água durante a purga.

Finalmente, as amostras são coletadas para a determinação de parâmetros em laboratório. A qualidade das amostras não deve ser alterada pelo frasco, transporte, temperatura e tempo decorrido entre a coleta e a análise.

Purga mínima

Aplicável, especialmente, aos poços de monitoramento com baixa recarga.

Em algumas áreas os poços de monitoramento são instalados em formações com condutividade hidráulica muito baixa.

Nesses poços, a aplicação dos procedimentos normais de purga e amostragem levam ao completo esgotamento dos poços, inclusive na seção filtrante.

Tal fato leva a um aumento significativo do gradiente hidráulico em volta do poço, alterando o fluxo natural da água na formação e no pré-filtro, que passa a ser turbulento na região imediatamente adjacente ao poço, podendo arrastar sedimentos para o interior do poço. Durante a extração, contaminantes ligados à matriz sólida serão somados àqueles em fase dissolvida, uma vez que as amostras não podem ser filtradas.

Os procedimentos recomendados para a amostragem de poços deste tipo variam muito, mas, na a maioria dos casos, recomenda-se que seja feita a remoção de toda a água do poço durante a purga, e então proceda-se à amostragem tão logo haja volume de água suficiente no poço, uma vez que a purga de vários volumes nesses poços não pode ser efetuada em tempo razoável devido à baixa recarga.

A purga do poço até o seu esgotamento pode resultar em uma alteração química significativa da água que entra no poço durante a sua recuperação (no caso da 'secagem' do poço) e que será coletada em seguida.

Desta forma, ainda que os procedimentos estabeleçam que deve ser efetuada a total remoção de água nestes poços, os resultados obtidos com este procedimento são incertos. Algumas agências reguladoras americanas sugerem que tal procedimento seja evitado devido aos efeitos que podem causar na qualidade das amostras coletadas para a determinação de parâmetros sensíveis.

Método de Amostragem de Purga Mínima

Nos casos em que, mesmo utilizando-se uma purga com vazões baixas, possa ocorrer o secamento do poço, a água já existente na região da seção filtrante do poço representa a melhor alternativa para se coletar uma amostra de água subterrânea representativa da formação local. Nessas situações, o método de amostragem de purga mínima é a melhor forma de coletar uma amostra desses poços sem causar distúrbios significativos na coluna de água e sem causar um rebaixamento que possa alterar a característica das amostras coletadas.

A amostragem de Purga Mínima requer a remoção do menor volume possível de água, antes do início da coleta.

O volume a ser coletado geralmente é limitado ao volume do sistema de amostragem (câmara da bomba e tubo de descarga, por exemplo). Após a eliminação deste volume de água, a amostragem é realizada, uma vez que se assume que a água bombeada (existente no interior do poço na zona da seção filtrante) é representativa da formação.

Neste procedimento de amostragem, as vazões de bombeamento devem ser menores do que 100 mL/minuto. Devido ao fato de formações com baixa condutividade hidráulica não produzirem água suficiente para atender a demanda, mesmo quando o bombeamento ocorre em baixas vazões, o rebaixamento do nível da água não pode ser evitado. Desta forma, com a finalidade de avaliar a quantidade de água disponível para a amostragem, deve ser efetuado o cálculo do volume de água existente na seção filtrante acima da profundidade de captura do equipamento utilizado. Somente este volume será coletado e a amostragem deve parar no momento em que este nível seja atingido.

O método de amostragem por purga mínima, consiste na coleta de água existente somente na seção filtrante, e deve evitar o esgotamento total do poço.

#### 5.3.9.1 *Documentação e protocolo de amostragem*

Todas as observações e processos durante a amostragem estão documentados em um protocolo de amostragem (veja o protocolo modelo em anexo 4) com as seguintes informações mínimas:

- Denominação e descrição dos pontos de coleta (posição, instalação dos poços de monitoramento).
- Nível de água estático (a partir da boca do poço).
- Momento da amostragem.
- Denominação da amostra.
- Descrição do processo de coleta (bomba/bailer; taxa de bombeamento, duração do bombeamento, volume bombeado até a amostragem).
- Dados sobre a redução do nível de água subterrânea até a amostragem e sobre a subida após a amostragem.
- Resultados das análises de campo.
- Tipo de pré-tratamento e conservação das amostras, assim como o material do recipiente de amostragem.
- Estado do poço de monitoramento.
- Observações especiais (por exemplo, sedimentações que chamam atenção, fase, etc.).
- Data, local, nome da pessoa que realiza as amostras.

#### 5.3.9.2 *Preservação e manuseio de amostras*

Preservação e manuseio de amostras de água relacionados aos parâmetros de análise segundo ISO 5667-3: 2003[80] e Norma DIN/DEV veja seções 6410 e 6420 do capítulo VI, "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/.

*Tabela 5-10:* Procedimentos de amostragem e preservação para monitoramento (fonte: Tabela 6410-1 do capítulo VI, "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB /9/).

| Parâmetro | Frasco recomendado | Método de preservação | Tempo máximo de armazenagem | Volume minimo necessário para análise |
|---|---|---|---|---|
| Voláteis | Vidro, revestido com teflon | refrigerar, 4°C | 14 dias | 250 ml |

Aqui é importante ressaltar que amostras em frascos headspace normalmente representam um volume de 10ml, sendo que este método de armazenamento deve ser priorizado devido às perdas minimizadas (sem manipulação no laboratório).

[80] Water quality -- Sampling -- Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples

## 5.4 *Processos e métodos de análise*

Deverão ser realizadas, monitoradas e documentadas medidas de controle de qualidade, especialmente em relação à reprodutibilidade e precisão dos resultados de análise.

Medidas de controle de qualidade internas são especialmente:

- A realização de medições múltiplas independentes.
- A calibração dos meios de medição e teste.
- O uso de materiais de referência certificados e/ou internos do laboratório para o controle de qualidade de reprodutibilidade e precisão.
- Controle de plausibilidade dos resultados da análise.

Medidas de controle de qualidade externas são especialmente:

- A participação, com sucesso, em teste comparativos, especialmente ensaios circulares
- Certificado de competência conforme DIN EN 45001

Para os métodos de análise usados, deverão ser informados os *limites de detecção e quantificação* (por exemplo, conforme a DIN 32645). O processo de medição deverá ser selecionado de tal forma que possa ser avaliado com segurança baseado no limite de determinação, se, os respectivos valores de prevenção e intervenção são alcançados ou excedidos (veja item 6.2). Os métodos de medição aplicados deverão ser documentados. Para o resultado de análise deverá ser informada a margem de erro (por exemplo, conforme DIN 1319).

Os procedimentos da gestão da qualidade em laboratório devem atender as especificações contidas na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2005.

Devido à extensão do assunto, é detalhada nesse momento somente a análise de solventes clorados. Todos os demais processos e métodos de análise de parâmetros, substâncias / compostos no contexto da análise de contaminações do solo por solventes clorados constam em /32/, /35/, /39/, /42/.

Solventes clorados voláteis são analisados em amostras de água, solo ou ar. Os diferentes procedimentos diferem na amostragem ou no preparo:

- Da água: enriquecimento por extração com um solvente orgânico (pentano) ou enriquecimento na fase gasosa em sistema fechado (*headspace*).
- Do solo: extração com um solvente orgânico (éter monometílico de etileno glicol) e depois enriquecimento da fase gasosa (método *headspace*).
- Do ar: medição direta (veja item 5.3.8.1.2).

A identificação dos compostos é realizada com uma separação por gás-cromatografia e detecção com detectores adequados, por exemplo: GC-MS [81] ou GC-FID [82]. A detecção atualmente mais segura e eficiente de solventes clorados pode ser alcançada com a técnica GC/MS. A medição com cromatografia e detecção é sempre semelhante. O extrato de pentano

[81] A GC/MS (Cromatografia a gás/espectrometria de massa) é o acomplamento de um equipamento de cromatografia a gás (GC) com um espectômetro de massa (MS). Aqui o cromatógrafo de gás serve para a separação do composto a ser analisado e o espectrômetro de massa para a identificação e possivelmente quantificação dos respectivos componentes.

[82] O detector de captura de elétron, o denominado ECD (do inglês electron capture detector) é usado em combinação com a cromatografia a gás para a comprovação de compostos halogenados.

evaporado ou a fase gasosa são conduzidos por uma coluna de separação. Devido à distribuição distinta dos respectivos componentes entre gás carreador (fase móvel) e coluna separadora (fase estacionária) a mistura de solventes clorados é separada em seus respectivos componentes. No final da coluna de separação, cada componente é exibido com um detector. Dos espectros de massa poderão ser concluídos critérios importantes para a identificação de substâncias. Para facilitar a identificação das substâncias detectadas poderão ser usados amplos bancos de dados com espectros comparativos. Outra vantagem da técnica GC/MS é a sua capacidade de comprovação (limite de detecção está abaixo das concentrações mencionadas no item 6.2 para “Valor de Referência de Qualidade – VRQ“, “Valor de Prevenção – VP“, “Valor de Intervenção“).

Os processos e métodos de análise mostrados na tabela 5-11 são usados na técnica atual, no âmbito da análise de solventes clorados em diversos meios.

*Tabela 5-11:Comparação do objeto, norma, título e técnica de análise conforme a técnica atual.*

| **Cromatografia a gás** | | |
|---|---|---|
| **Objeto de teste** | **Norma / data de emissão / versão** | **Objeto – título da norma, dados sobre o pré-tratamento da amostra / técnica de análise** |
| **Vapor de solo** | DIN EN ISO 10301<br>1997-08 | Determinação de hidrocarbonetos voláteis halogenizados (GC-MS) |
| **Solo** | EPA 5021 / EPA 8260[83]<br>E DIN ISO 22155 | Determinação de hidrocarbonetos voláteis halogenizados e BTEX, assim como outros benzóis alquílicos nas amostras de solo com headspace GC/MS |
| **Solo** | HLUG Handbuch Altlasten Bd. 7/ Teil 4/ (veja fonte /42/)<br>DIN EN ISO 10301 /<br>DIN 38407-9 | Determinação de hidrocarbonetos voláteis halogenizados e BTEX, assim como outros benzóis alquílicos nas amostras de solo após amostragens em camadas sobrepostas com headspace GC/MS |
| **Água** | DIN EN ISO 10301 (F4)<br>1997-08 | Determinação de hidrocarbonetos voláteis halogenizados com GC-MS (técnica de headspace) água |

Se, devido à extensão de uma contaminação, for necessário utilizar vários laboratórios, deve-se assegurar, pelo menos, que se trabalhe conforme um *método padronizado*, que deverá ser verificado de tempo em tempo com exames comparativos.

Ao informar os resultados das análises deve-se abrir mão das denominações antigas “ppm” e “ppb” para evitar possíveis mal-entendidos. Essas denominações não indicam se os dados se referem ao volume ou ao peso. As concentrações encontradas deverão ser informadas sempre em massa de solventes clorados por unidade de volume de água.

As unidades de medida informadas na tabela 5-12 facilitam o seu uso.

[83] Environmental Protection Agency (EPA): SW-846 Series, Test Methods for Evaluating solid Waste Physical/Chemical Methods; 1989.

*Tabela 5-12:* Unidades de medida para solventes clorados (fonte /7/).

| **Medidas de volume** | **Medidas de peso** |
|---|---|
| 1 m³ = 1000 L (Litro)<br>1 L = 1000 ml (Millilitro)<br>1 ml = 1000 µl (Microlitro)<br>1 ml = 1000 nl (Nanolitro) | 1 t = 1000 kg (Quilogramas)<br>1 kg = 1000 g (Gramas)<br>1 g = 1000 mg (Milligramas)<br>1 mg = 1000 µg (Microgramas)<br>1 mg = 1000 ng (Nanogramas) |
| **Informações idênticas** | **Fatores de conversão** |
| mg/L = g/m³ = (ppm somente para água!)<br>mg/L = mg/m³ = (ppb somente para água!)<br>mg/kg = g/t = ppm<br>mg/kg = mg/t = ppb<br>ml/m³= ppm (Dados em tubo detector)<br>ml/ m³ = ppb (Dados em tubo detector) | 1 mg Tricloroetileno ≈ 7,7 mmol Tricloroetileno<br>1 mg Tetracloroetileno ≈ 6,1 mmol Tetracloroetileno<br>1 mg 1,1,1-Tricloroetano ≈ 7,6 mmol 1,1,1-Tricloroetano<br>1 mg Diclorometano ≈ 11,9 mmol Diclorometano |

### *5.5 Exigências para relatórios*

Conforme CETESB, fonte /34/ *"Deve ser emitido relatório conciso, objetivo e conclusivo, com a identificação e assinatura do profissional responsável pela investigação. ... Os arquivos devem ser compatíveis com Microsoft Word e Excel e as figuras compatíveis com formato jpg."*

As fontes denominadas a seguir contém as *definições* para a elaboração de pareceres atualmente obrigatórias para quem realiza análises:

- "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", CETESB, São Paulo, /9/, constante do site http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp

- "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" /34/, constante do site http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf (no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis")

Em resumo, o relatório técnico da etapa de investigação deve incluir os elementos da tabela *5-13*.

*Tabela 5-13: Elementos do relatório técnico da etapa de investigação.*

| **Elementos do relatório técnico** |
|---|
| 1. Introdução e objetivos |
| 2. Caracterização geológica e hidrogeológica |
| 3. Metodologia da amostragem e parâmetros analisados |
| 4. Resultados das análises (tabelas) |
| 5. Fundamento da avaliação (valores de investigação e intervenção) |
| 6. Interpretação dos resultados da investigação e dos resultados das análises químicas (comparação com as concentrações referentes aos valores orientadores de intervenção estabelecidos pela CETESB) |
| 7. Conclusões e recomendações:<br>– Estimativas do volume de solo contaminado*,<br>– Quantificação da contaminação no lençol freático* |

| **Elementos do relatório técnico** |
|---|
| – Avaliação do potencial de perigo (bens a proteger, mananciais)*<br>– Estimativa de eventuais custos da remediação*<br>**: se não for necessária a investigação detalhada* |
| Anexos:<br>• Planta de situação<br>• Perfis das sondagens / Perfil construtivo dos poços de monitoramento (conforme ABNT ou DIN 4023)<br>• Planta de situação mostrando a localização dos pontos de amostragem e as respectivas concentrações<br>• Mapa potenciométrico com a localização dos poços de monitoramento e com a representação das linhas de mesmo potencial hidráulico e do sentido de escoamento da água subterrânea<br>• Relatório do laboratório: Tabelas mostrando os resultados das análises |

## *5.6 Métodos de análise de campo técnicos – investigações detalhadas*

Orientações a respeito dos procedimentos de investigação detalhada podem ser obtidas no capítulo VIII, seção 8000 do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas"/9/, bem como nos "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" /34/ constante do site

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp e

http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf (no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis")

### 5.6.1 *Realização das investigações detalhadas*

No âmbito das investigações confirmatórias deverão ser obtidas, por meio de investigações geológicas/hidrogeológicas e químico-físicas direcionadas com poucas despesas, informações suficientes sobre a existência, liberação, expansão e efeito de contaminantes. Isso facilita a decisão de até que ponto o risco suspeitado nas informações da investigação confirmatória realmente existe. Em casos específicos em caso de grande urgência, a investigação detalhada pode ser realizada junto com a investigação confirmatória.

As contaminações do solo deverão ser delimitadas completamente tanto horizontal como verticalmente e os focos de contaminação deverão ser levantados (veja item 12.1!). Para a estimativa de perigo deve-se levantar, além das concentrações de contaminantes, ainda o tipo, a quantidade e a extensão espacial do espectro de poluentes, tanto na zona saturada como também na insaturada, assim como uma estimativa de desenvolvimento da contaminação ao longo do tempo considerando o percentual de contaminantes que podem ser mobilizado e o ambiente (prognóstico de percolação de água). Para isso são necessárias outras sondagens de solo para obter amostras para investigações de substâncias sólidas e eluatos.

A investigação detalhada deverá esclarecer, além dos conteúdos acima mencionados, também as condições de exposição importantes para as vias de contaminação, especialmente os percentuais móveis e os que podem ser mobilizados de poluentes importantes para as diversas vias de contaminação (estimativa de carga). Isso abrange também os processos naturais de

retenção e degradação ("atenuação natural", "natural attenuation") no solo, que é uma parte integrante das condições do solo e deverão ser consideradas na avaliação de risco posterior. Se, com base nos resultados das investigações confirmatórias, for constatado um potencial de risco para a água subterrânea, deve-se realizar, no âmbito das investigações detalhadas, análises de água subterrânea ou análises hidrogeológicas mais detalhadas para a investigação das condições de local (veja o item 5.3.9).

Aprofundando a investigação e delimitação de contaminações de solo com solventes clorados no âmbito da investigação detalhada são usados preferencialmente pontos de medição temporários, e, em partes, pontos de medição estacionários. Complementando as explicações no item 5.3.8.1 deve-se observar o seguinte:

Testes de extração de vapores de solo para o levantamento de um potencial de contaminação ou cargas de contaminação deverão ser realizados após a realização da delimitação horizontal e vertical da área contaminada, sempre em pontos de medição estacionários a serem posicionados nos focos de contaminação constatados. Procedimentos padronizados constam na fonte /41/.

Se, no âmbito da investigação confirmatória, a suspeita da expansão de vapor do solo contaminado for confirmada, ou se houver indícios para tal, a autoridade (→ em São Paulo: CETESB) deverá decidir se é necessário realizar uma análise do ar ambiente. Para a verificação da via de transferência vapor de solo - ar ambiente pode ser necessário verificar também o estado do prédio (por exemplo, por um consultor de engenharia civil). O objetivo é constatar falhas de construção ou técnicas evidentes como fissuras no piso, paredes e semelhantes ou juntas com vazamento nas paredes. As investigações necessárias deverão ser realizadas pela autoridade competente (→ em São Paulo: CETESB).

Os trabalhos técnicos da investigação detalhada, em geral, não se distinguem da investigação confirmatória. Na instalação de outros poços de monitoramento de água subterrânea podem ser usados sistemas mais complexos como poços em diferentes profundidades (com exceção dos sistemas multi-nível!), se for necessário. A análise de águas subterrâneas nesta fase também inclui o levantamento de parâmetros hidráulicos (por exemplo: transmissividade, coeficiente de armazenamento, fraturas etc.). O programa de análise deverá ser concretizado com base nos resultados da investigação confirmatória. Se a estimativa de risco da investigação detalhada evidenciar a necessidade de uma medida de segurança ou saneamento, serão necessárias maiores análises prévias como base de planejamento.

A investigação para remediação, realizada a seguir, deverá gerar um estudo de viabilidade (veja capítulo 8), depois de elaborar uma concepção de uso de acordo com os objetivos da remediação (veja capítulo 7).

### 5.6.2 *Relatório*

Conforme a CETESB, no "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" /9/, capítulo VIII, seção 8000, os resultados obtidos e os métodos utilizados para atingir-se os objetivos propostos durante a etapa de investigação detalhada devem ser apresentados em relatório. Para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos durante a execução do monitoramento da área na etapa de investigação detalhada, podem ser utilizados modelos matemáticos de fluxo e transporte dos contaminantes, com a finalidade de prever a propagação dos contaminantes e, consequentemente, futuros riscos ou danos aos bens a proteger.

Como resultado da etapa de investigação detalhada deverá ser obtido um modelo conceitual, que será uma representação mais realista da área contaminada investigada, com a representação das características das fontes de contaminação, extensão e taxa de avanço da contaminação e o posicionamento dos bens a proteger. Estes resultados podem ser representados, por exemplo, em mapas ou blocos tridimensionais de isoconcentração.

Em resumo, conforme fonte /9/, o relatório final da etapa de investigação detalhada realizada em uma área contaminada deve incluir no mínimo:

- Mapas geológicos regionais e locais;
- Locação das fontes de contaminação
- Seções e / ou perfis geológicos;
- Importância dos aquíferos locais;
- Utilização das águas subterrâneas;
- Métodos de amostragem;
- Métodos de perfuração;
- Descrição do material amostrado;
- Intervalos de amostragem;
- Mapas e seções estratigráficas;
- Seções e mapas potenciométricos;
- Tabela com os resultados de dados de nível d'água e parâmetros físicos;
- Métodos utilizados durante a coleta de dados;
- Protocolo de manejo e armazenamento das amostras coletadas;
- Locação, descrição e instalação de rede de equipamentos de monitoramento;
- Se tiver: delimitação do volume da fase livre / dissolvida (resultados de análises químicas);
- Delimitação da fase retida determinada pela amostragem de solo;
- Delimitação do volume contendo gases presentes no solo;
- Avaliação do avanço da contaminação (monitoramento e modelagem matemática);
- Laudos das análises e ensaios realizados;
- Concentrações dos contaminantes nos meios (solos, gases no solo, água subterrânea – aqüíferos importantes abaixo de edificações em geral).

Por fim, no relatório deverão ser considerados todos os aspectos mencionados nos capítulos 6 "Estimativa de risco conforme a via de exposição" de forma adequada (o relatório técnico deve incluir todos os elementos da tabela 5-13).

## *5.7 Modelagem de água subterrânea, modelagem de transporte*

No levantamento de contaminações, muitas vezes evidencia-se, depois de várias investigações detalhadas, que, para uma avaliação conclusiva com estimativa de risco, o transporte deverá ser levantado com uma modelagem de água subterrânea. Na prática, evidenciou-se que a necessidade da aplicação de uma modelagem de água subterrânea muitas vezes só é constatada muito tarde durante a investigação – especialmente se a contaminação já tiver adquirido uma dimensão que não pode mais ser avaliada com esquemas simples para a avaliação de danos com estimativa de riscos ("Avaliação verbal argumentativa" e "Avaliação na base de ACBR, veja capítulo 6).

A seguir, são apresentados os principais aspectos da modelagem de águas subterrâneas, principalmente com base na fonte /9/ (explicações no capítulo VIII, seção 8400) e as explicações da fonte /7/.

Nas medidas de contenção e remediação de locais contaminados, o conhecimento detalhado e a compreensão da situação do subsolo, assim como a expansão e mobilização de poluentes, têm um papel predominante. O conhecimento das situações, às vezes muito complexas, do

subsolo têm efeito positivo para a remediação, ou seja, para a duração e os custos da remediação. Por isso, modelos de águas subterrâneas têm um papel importante no planejamento e na realização de medidas de remediação. Em modelos computadorizados é possível obter novas informações por simulações para esclarecer as seguintes questões:

- Constatação da necessidade ou prioridade de uma remediação com prognósticos sobre a mobilidade da contaminação
- Verificação da aplicabilidade de diferentes métodos de remediação
- O melhor local para infra-estrutura necessária para a remediação
- Levantamento das taxas de bombeamento necessárias para a operação de remediação
- Controle e comprovação da contenção hidráulica durante a operação de remediação
- Prognóstico do desenvolvimento da contaminação
- Controle constante e otimização do processo de remediação

Em situações de fluxo complexas, a equação completa de transporte só pode ser resolvida com processos numéricos. Há uma série de métodos disponíveis:

- Modelos de diferenças
- Modelos de elementos finitos
- Modelos de características
- Modelos “Random-Walk"[84]

Estes se diferem somente no que se refere os processos matemáticos, mas não nos princípios básicos. Sem distinção, os modelos numéricos necessitam de uma série de dados pré-definidos (veja tabela 5-14). Um primeiro grupo de dados da tabela 5-14 é necessário para a modelagem do fluxo em cada ponto do aqüífero. Todas as variáveis de acordo com o local deverão ser informadas nos pontos e elementos, nos quais o modelo divide o aqüífero. Variáveis temporais precisam ser monitoradas durante todo o tempo de simulação. O segundo grupo de dados da tabela 5-14 refere-se à expansão dos contaminantes.

[84] inglês random walk = “movimentos aleatórios”, classe importante de processos estocásticos, para a modelagem de seqüências de tempo não deterministas e a conclusão de distribuições de probabilidade

*Tabela 5-14: Lista dos dados de informação para o posterior processamento de modelos numéricos.*

| **Primeiro grupo de dados:** **Dados para a modelagem de fluxo** | **Segundo grupo de dados:** **Dados para a modelagem de transporte** |
|---|---|
| • Permeabilidade ou transmissividade<br>• Coeficiente de armazenamento<br>• Recarga de águas subterrâneas pela chuva<br>• Profundidade das bases do aqüífero<br>• Adições e retiradas de água<br>• Fatores de vazamento e níveis de águas<br>• Níveis de água subterrânea definidos (potenciais fixos)<br>• Entradas laterais | • Porosidade efetiva<br>• Dispersividades<br>• Adições e retiradas de poluente<br>• Constantes de decomposição e degradação<br>• Parâmetros de adsorção |

O modelo determina, a partir dos dados informados, as alturas dos piezômetros, as velocidades do espaçamento e as concentrações de contaminantes na seqüência temporal, em nós ou elementos do aqüífero modelo. Em geral, os dados necessários nunca estão disponíveis integralmente, de forma que as alturas de piezômetro e concentrações deverão ser usados para determinar os dados faltantes. Esse processo é denominado de calibração. Após a calibração do modelo é necessária uma verificação. Essa é a simulação de uma situação que não é usada para a calibração, assumindo sem alterações o conjunto de dados completo dos índices de solo determinado na calibração. Somente após a verificação a capacidade de previsão do modelo pode ser comprovada. Essa verificação é limitada. Mesmo modelos numéricos complexos representam uma forte idealização da situação no aqüífero em relação:

- Ao grau de discretização da malha.
- A dimensionalidade.
- Aos dados de entrada incompletos.
- Ao princípio do modelo para a macrodispersão.

Quando modelos são aplicados, esse fato deverá ser considerado. Os modelos fornecem resultados em forma de médias em comparação ao formato possivelmente bastante irregular de migração de uma pluma real. Além disso, os modelos bidimensionais calculam as médias de concentração pela vertical, enquanto os poços de monitoramento em geral só avançam poucos metros no aqüífero, o que limita ainda mais a comparabilidade dos resultados do modelo. Os modelos mostram a maior eficiência na avaliação de medidas de remediação ou exploração regionais alternativas, uma vez que evidenciam as diferentes tendências de diferentes medidas, mesmo com exatidão relativamente baixa dos valores absolutos. Há também a possibilidade de se realizar previsões sobre a expansão de poluentes em estimativas conservadoras considerando a "pior hipótese“ (“worst case“), na qual as autoridades e interessados poderão orientar as medidas práticas. No planejamento de campanhas de monitoramento, os cálculos de modelos podem evitar a instalação de poços que fornecem poucas informações, proporcionando economias.

Com a modelagem de água subterrânea pode-se reduzir a insegurança de uma modelagem de transporte clássica com a consideração complementar das reações e dos produtos de reações. Assim, modelos com uma diversidade grande de parâmetros podem reagir de forma sensível à seleção de determinados parâmetros.

Dentre os softwares para elaborar modelos existentes no mercado podem ser mencionados:

- Aquifem
- 3DFEMFAT
- Femwater
- Flownet/Trans
- GMS
- Micro-Fem
- MOC
- MOCDense
- Modflow
- Visual MODFLOW Pro
- Modpath

No mais, estão disponíveis os seguintes modelos multi-especies:

- RT3D (Prabhakar Clement),
- TBC (TransportBiochemieChemie, Engº Dr. Wolfgang Schäfer)
- MT3DMS (Zheng and Wang),
- MIN3P (Mayer),
- UG (Bastian),
- RAFT (Chilakapati),
- BIO3D (Schirmer).

A seleção de um modelo adequado depende das exigências do usuário, dos dados a serem processados e das exigências às informações de modelo.

No capítulo VIII do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas"/9/ é exigida na seção 8300 "Interpretação dos resultados" uma "avaliação do avanço da contaminação (monitoramento e modelagem matemática). No mais deverão ser observados conforme as exigências da CETESB as explicações "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis" /34/. Em /34/[85] é exigida, na Tarefa 6, "Emissão de Relatório", que estes deverão, obrigatoriamente, ser registrados no relatório: "Mapa potenciométrico com a localização dos poços de monitoramento instalados e com a representação das linhas de mesmo potencial hidráulico e do sentido de escoamento da água subterrânea".

Orientações a respeito da modelagem matemática do transporte de poluentes nas águas subterrâneas podem ser obtidas no capítulo VIII, seção 8400 do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas"/9/.

[85] no site: http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf (no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis")

# 6 Estimativa de risco conforme a via de exposição

## *6.1 Introdução*

Conforme CETESB, o objetivo principal da etapa de avaliação de risco é a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana decorrentes de uma área contaminada, uma vez que a saúde humana e a segurança da população devem ser priorizadas entre os bens a proteger expostos na avaliaçao de risco em uma área contaminada.

Orientações a respeito dos procedimentos de avaliação de risco podem ser obtidas

- no *site* da CETESB http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf "DECISÃO DE DIRETORIA Nº 103/2007/C/E", de 22 de junho de 2007: Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas
- no *site* da CETESB no capítulo 9000 (Avaliação de Risco Toxicológico a Saúde Humana) do "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" http://www.cetesb.sp.gov.br/
- no *site* da CETESB, procedimento ACBR: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/texto_ca/documentos/acbr.pdf
- no *site* da CETESB "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis", no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis"

Existem abordagens diferentes para a avaliação de risco:

- Avaliação na base de "ACBR": O ACBR é um procedimento que integra métodos de avaliação de exposição e de risco, e modelos matemáticos de transporte de contaminantes. O procedimento para AÇÕES CORRETIVAS BASEADAS em RISCO (ACBR) à saúde humana, representa uma metodologia eficiente de tomada de decisões baseadas em risco, que foi elaborada tomando como base a metodologia descrita na norma ASTM E1739-95e1 - *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action* (RBCA) *Applied at Petroleum Release Sites*, desenvolvida pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

  O Risco à Saúde Humana pode ser avaliado por meio de software, por exemplo o RBCA Toolkit[86]: Concentrações obtidas ultrapassam as concentrações meta específicas (CMEA) para o local nos caminhos de exposição e receptores considerados => necessidade de remediação.
- Avaliação verbal argumentativa: representa a estimativa de risco do caso individual, se houver riscos a longo prazo, ou comprometimentos, ou desvantagens para os bens a serem protegidos (as vias de exposição observadas) (nos termos da Lei 6.938/81), há necessidade de remediação.

[86] Risk-Based Corrective Action (RBCA), Tool Kit for Chemical Releases, Groundwater Services, Inc., 2211, Norfolk, Suite 1000, Houston, Texas 77098-4044, USA

A Avaliação de Risco tem como objetivo averiguar o efeito da contaminação identificada sobre os bens a proteger e definir a necessidade ou não de implementação de medidas de remediação. Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81)[87], são considerados bens a proteger:

- A saúde e o bem-estar da população.
- A qualidade das águas, do solo e do ar.
- A fauna e a flora.
- Os interesses de proteção à natureza/ paisagem.
- A ordenação territorial e planejamento regional e urbano.
- A segurança e ordem pública.

Como a Legislação Brasileira, no plano federal, (LEI Nº 6.938/81, Art 4º, VII[88]) considera o bem a ser protegido, deverão ser verificadas nos termos da lei as vias de absorção com possível exposição e os usos, assim como a relevância em cada caso individual.

Nesse contexto pode-se distinguir, partindo de uma fonte de poluentes no solo, e, dependendo do uso, entre as seguintes diferentes vias de contaminação:

- via solo → homem (via direta)
- via solo → águas subterrâneas
- via solo → planta de cultivo

É importante a utilização permitida conforme as leis de planejamento. Se não houver as respectivas definições, a necessidade de proteção é determinada pela caracterização da área considerando o desenvolvimento previsível. Riscos para a saúde humana resultam sempre da ingestão oral, da inalação e do contato dérmico com poluentes.

Enquanto o risco é maior na ingestão oral de substâncias contaminadas por crianças, ele diminui em áreas industriais e comerciais, em áreas de uso menos intensivo, e no caso da inalação de poluentes somente durante o período de trabalho.

Podem ser distinguidos os diferentes usos do solo referente a via solo → homem:

- playground
- áreas residenciais
- áreas de lazer/parques
- áreas indústriais/comerciais

[87] veja nos sites: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp e https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938compilada.htm

[88] “obriga o poluidor de recuperar e/ou indenizar os danos causados”

### *6.2 Bases de avaliação*

A CETESB/SP desenvolveu padrões próprios para qualidade do solo e da água subterrânea, baseado na metodologia empregada na Holanda para essa finalidade, veja

> "Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2001"[89] (no *site*: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)

A CETESB define nos *sites*:

> http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/valores.asp: /
> http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf

os seguintes valores orientadores para solo e água subterrânea (veja tabela 6-3 para hidrocarbonetos clorados voláteis):

**Valores orientadores para solo e água subterrânea**

Os Valores Orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a condição de qualidade de solo e de água subterrânea, e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação.

Em dezembro de 2005, a CETESB publicou no Diário Oficial do Estado, a nova lista de valores orientadores, agora contemplando 84 substâncias, sendo definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea:

**Valor de Referência de Qualidade - VRQ** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea.

Em 2001 foram publicados os Valores de Referência para os solos do Estado de São Paulo. Com o objetivo de estabelecer valores da condição de qualidade do solo por região do Estado, a CETESB iniciou pela Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, avaliando a qualidade em fragmentos de mata e em áreas agrícolas.

Os Valores de Referência de Qualidade para as Águas Subterrâneas estão sendo estabelecidos com base nos resultados obtidos pela Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Subterrâneas da CETESB, que abrange os principais Sistemas Aqüíferos do Estado.

**Valor de Prevenção - VP** é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos.

---

[89] CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005: "Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências."

**Valor de Intervenção - VI** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foram estabelecidos para cenários de exposição Agrícola -Áreas de Proteção Máxima - APMax, Residencial e Industrial.

A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco, devendo seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

Na Europa não existe uma estratégia comum para a aplicação de valores-limite (veja item 6.3.2). Considerando as diferenças geográficas/geológicas e culturais/sociais, uma harmonização a curto prazo não parece necessária nem desejada. Por outro lado, todos os países europeus (aqui: UE mais Noruega e Suíça), excluindo a Irlanda, aplicam valores orientadores na investigação confirmatória realizada em áreas suspeitas de estarem contaminadas (N.N., 1998). Cada país estabeleceu, ou está elaborando, listas de valores-limite próprias, sendo estabelecidos dois valores-limite básicos:

- Valores de intervenção (guideline values, Massnahmenwerte).
- Valores de investigação (screening values, Prüfwerte).

Os ***valores de intervenção*** são usados para induzir medidas de remediação imediatas.

Os ***valores de investigação*** são uma ferramenta de investigação simplificada (*screening-tool*) que indicam a necessidade de uma investigação mais detalhada na área avaliada. A aplicação desses valores refletem a insegurança existente ao se caracterizar a situação de um local pelo uso de valores não específicos de quantificação do risco. Por outro lado, a visão "conservativa" (rigorosa) utilizada na dedução desses valores permite a eliminação da suspeita pendente sobre a área com segurança.

## *6.3 Estimativa de risco conforme as vias de exposição*

A estimativa de potencial de risco é realizada sempre segundo as definições da

> CETESB “DECISÃO DE DIRETORIA Nº 103/2007/C/E”, de 22 de junho de 2007 (Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas), constante no site
> http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf

### 6.3.1 *Via de exposição solo → homem*

Para a estimativa de risco das contaminações constatadas no vapor de solo com solventes clorados, não há valores de ensaio ou valores limite (federal / estadual) para a via de absorção solo → homem. A estimativa de risco é realizada sempre segundo as explicações do:

> "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", capítulo 9000 (Avaliação de Risco Toxicológico a Saúde Humana), CETESB.

Em relação ao significado do vapor de solo para uma possível contaminação de ambientes fechados com solventes clorados, o foco de uma avaliação costuma estar nas substâncias tetracloroeteno e tricloroeteno, assim como cloreto de vinila. Tricloroeteno e cloreto de vinila são, em geral, cancerígenos. Para o tetracloroeteno há na Alemanha um valor limite para ambientes fechados[90] de 0,1 mg/m$^3$.

A via de exposição solo → homem torna-se especialmente importante quando uma área, cujo solo está contaminado com solventes clorados, for reutilizada para obras civis, etc. Considerando os conhecimentos práticos (veja tabela 5-5[91], página 133) de que, num solo permeável, contaminações em torno de aprox. 1 mg/kg já podem provocar teores de vapor de solo de aprox. 1 mg/m$^3$, estima-se que o ar interno em prédios pode ser contaminado pela via de exposição solo → vapor do solo → ar de interiores com teores de solventes clorados de > 0,1 mg/m$^3$ (veja o valor máximo para ambientes fechados para tetracloroeteno acima).

Para explicações mais detalhadas dos contextos veja item 4.5.3 "Expansão como fase gasosa", página 103.

### 6.3.2 *Via de exposição solo → água superficial*

Segundo a Lei 6.938/81 aplica-se aos bens a proteger: "*a saúde e o bem-estar da população; a qualidade das águas, do solo...*". A "Regulamentação da Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de AC – RLFPS" (veja "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", seção 6510, capítulo VI, em /9/) destaca, em quais casos o bem a proteger "água subterrânea" está em risco. Segundo estas explicações, as águas subterrâneas já estão em risco nos termos da Lei 6.938/81 se em um processo não controlado a contaminação de água subterrânea no futuro próximo for provável, comprometendo a segurança e ordem pública.

Em muitos textos jurídicos e regulamentos administrativos europeus, a necessidade de remediação não é mais definida conforme valores exatos, mas em termos como "probabilidade suficiente", "em tempo hábil", "baixas cargas de contaminantes", "concentrações elevadas de poluentes localmente limitadas", assim como "constantemente". Sobre a questão do que significam concretamente "baixas cargas de contaminantes", "concentrações elevadas de poluentes localmente limitadas", assim como "constantemente", até o momento não há explicações com base científica. No documento específico LAWA (Secretaria Ambiental e Florestal da Renânia do Palatinado, Alemanha) /46/ (veja explicações mais exatas na página 177), são definidos nesse contexto conceitos como:

- *"Concentrações elevadas de poluentes localmente limitadas"* (em relação à dimensão da contaminação).
- *"Baixas cargas de contaminantes"* (em relação ao potencial de emissão).
- *"Constantemente"* (em relação às emissões de poluentes constantemente baixas).

Resultados de ensaios de vapor de solo podem ser usados por meio de "valores orientadores" da tabela 6-1 (fonte /43/) para uma avaliação confirmatória (veja explicações no item 4.5.3 "Expansão como fase gasosa", página 103) e para a estimativa de risco (considerando os meios examinados solo e água).

---

[90] Secretaria de saúde: Recomendações da secretaria de saúde sobre tetracloroeteno no ar interior; Secretaria de saúde 31, Dessau-Roßlau, 198

[91] Relação lineare entre as concentrações na matriz de solo e no vapor de solo: Comparação de solventes clorados em amostras de solo do respectivo vapor de solo de uma perfuração.

*Tabela 6-1: Critérios de avaliação de resultados analíticos de: Valores orientadores para concentrações de hidrocarbonetos clorados alifáticos no vapor do solo e no solo /43/.*

| **Valores de Investigação – Valores orientadores (“Hilfswert” ≈ caráter de “Valor de Investigação”)** | | | |
|---|---|---|---|
| **Solventes clorados** | **Unidade** | **Valor auxiliar 1** | **Valor auxiliar 2** |
| **Total de hidrocarbonetos clorados voláteis (vapor do solo)** | **mg/m$^3$** | **5** | **50** |
| **Total de hidrocarbonetos clorados voláteis cancerígeno (vapor do solo)** | **mg/m$^3$** | **1** | **5** |
| **Total de hidrocarbonetos clorados voláteis (solo)** | **mg/kg** | **1** | **-** |
| **Total de hidrocarbonetos clorados voláteis cancerígeno (solo)** | **mg/kg** | **0,1** | **-** |
| ***Total de hidrocarbonetos clorados voláteis:*** Diclorometano, triclorometano, tetraclormetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, cloreto de vinila, 1,2-cis-dicloroeteno, tricloroeteno, tetracloroteno; ***Total de hidrocarbonetos clorados voláteis cancerígenos:*** Total de hidrocarbonetos clorados voláteis cancerígenos / suspeito de causar cancer: Tetraclorometano ($CCl_4$), cloroeteno, cloreto de vinila, $C_2H_3Cl$) e 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) | | | |

| **Explicações da avaliação** | |
|---|---|
| **Concentração de substâncias (solo) no local da avaliação** | **Avaliação** |
| **< Valor auxiliar- Valor 1** | - não há necessidade de outras investigações / não há risco para águas subterrâneas, se as investigações não forem necessárias no âmbito de outras medidas |
| **> Valor auxiliar- Valor 1**<br>**< Valor auxiliar- Valor 2** | - indica que, via de regra, medidas (outras investigações) são necessárias |
| **> Valor auxiliar- Valor 2** | - indica que há um risco para as águas subterrâneas, se em outras investigações no centro da contaminação ou em sua saída próxima, as contaminações forem confirmadas |
| Fonte /43/: “Investigação e avaliação de áreas contaminadas, alterações nocivas do solo e contaminações de águas – via de absorção solo-água suerficial – “, Informativo nº 3.8/1, anexo 3, Secretaria de gestão águas da Baviera, situação: 31.10.2001 | |

No caso de contaminações com solventes clorados na zona insaturada, as análises e extrações de vapor de solo são um método comprovado para a investigação, como medida de proteção e como primeira etapa para posteriores medidas de remediação em muitos casos. Conforme o informativo do Ministério do Trabalho, da Saúde e da Ordem Social do Ministério de Ambiente de Baden-Württemberg, fonte /44/, presume-se que há um risco para águas subterrâneas se o vapor de solo apresentar teores *acima de 10 mg/m$^3$*, com necessidade de operar uma extração do vapor de solo, até não haver mais valores de vapor de solo acima *de 1 mg/m$^3$* mesmo na operação intermitente. Como medida imediata esse processo é eficiente quando uma decisão de remediação detalhada não for possível em tempo hábil. Deve-se observar que, se o valor de vapor de solo de 1 mg/m$^3$ não for alcançado, isso é um indício de que a extração do vapor de solo não opera mais economicamente.

A fonte /45/ [92] menciona os valores de orientação informados na tabela 6-2 para hidrocarbonetos clorados voláteis.

[92] Cadeira para geologia aplicada da Universidade de Karlsruhe (AGK), 1990

*Tabela 6-2: Valores orientadores, do Grupo de Geologia Aplicada da Universidade de Karlsruhe / Alemanha, 1990, fonte /45/.*

| Valores orientadores | | Total de hidrocarbonetos clorados voláteis (gás do solo) |
|---|---|---|
| **Contaminação básica ubiquitária** | **mg/m³** | **0,001 – 0,05** |
| **Área industrial** | **mg/m³** | **0,5 – 1,0** |
| **Contaminações maiores** | **mg/m³** | **1,0 – 10** |
| **eventualmente passível de remediação e com necessidade de maiores investigações** | **mg/m³** | **10 – 50** |
| **eventualmente passível de remediação e com necessidade de maiores investigações; dentro de uma área de proteção de água subterrânea** | **mg/m³** | **> 5** |
| **eventualmente passível de remediação e com necessidade de maiores investigações; fora de uma área de proteção de água subterrânea** | **mg/m³** | **> 50** |
| **Áreas altamente contaminadas** | **mg/m³** | **> 100** |
| **Metas da remediação** | **mg/m³** | **< 0,5** |

*Tabela 6-3: Valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo conforme CETESB no site: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf).*

| | VALORES ORIENTADORES | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Substância | Solos [mg·kg$^{-1}$] | | | | | Águas Subt. [µg·l$^{-1}$] |
| | Referência | Alerta | Intervenção | | | Intervenção |
| | | | Agrícola APMax | Residencial | Industrial | |
| **Tetracloroetileno** | **0,10** | **—** | **1,0** | **1,0** | **10** | **40*** |
| **Tricloroetileno** | **0,10** | **—** | **5,0** | **10** | **30** | **70*** |
| **1,1,1 Tricloroetano** | **0,01** | **—** | **8,0** | **20** | **50** | **600**** |
| **1,2 Dicloroetano** | **0,5** | **—** | **0.5** | **1,0** | **2,0** | **10*** |
| **Cloreto de Vinila** | **0,05** | **—** | **0,1** | **0,2** | **0,7** | **5*** |

*: Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para Substâncias que apresentam risco à saúde
**: Com base no valor de intervenção para solos no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima (APMax)
— não estabelecido

Outro princípio para a tomada de decisão em relação à necessidade de remediação é a estimativa por meio de “*emissões máximas*“ (taxas de transferências de poluentes na água subterrânea para prognóstico de migração), no informativo do Ministério de Trabalho, da Saúde e da Ordem Social, Ministério do Meio Ambiente de Baden-Württemberg /44/ são mencionados, por exemplo, os valores apresentados na tabela 6-4 para solventes clorados.

*Tabela 6-4: Valores de emissão máximos permitidos – Valores de orientação conforme informativo do Ministério do Trabalho, da Saúde e Ordem Social Ministério do Meio Ambiente de Baden-Württemberg /44/.*

| **"Valores de emissão máximos permitidos – Valores de orientação" conforme informativo do Ministério de Trabalho, da Saúde e da Ordem Social, Ministério do Meio Ambiente de Baden-Württemberg, de 16/09/1993:** | |
|---|---|
| **Poluente** | **Emissão máxima permitida: valor $E_{max}$, gramas por dia [g/d]** |
| Total de hidrocarbonetos clorados voláteis | **20** |
| Total de hidrocarbonetos clorados voláteis cancerígenos: $CCl_4$, 1,2-Dicloroetano, VC) | **6,5** |

Enquanto a área da contaminação da água subterrânea estiver do tamanho da área geradora da contaminação, esta é considerada "localmente limitada". O volume de água subterrânea contaminada é, portanto, avaliado como área. Isso não corresponde aos processos reais no aqüífero, nos quais além do componente horizontal de expansão também há um componente vertical. Como, todavia, a horizontal costuma ser maior que a vertical, a limitação da expansão horizontal parece suficiente para a decisão sobre a razoabilidade de medidas adicionais ou da remediação em geral.

Devido a experiências no processamento de resíduos no passado, um limite superior de 1.000 m² parace ser sensato e praticável para a área de água subterrânea contaminada ("localmente limitada"). "Maiores concentrações de contaminantes localmente limitadas na água subterrânea" só ocorrem quando os seguintes critérios forem cumpridos ao mesmo tempo:

- A área a ser analisada, na qual foram medidas concentrações acima do limite mínimo[93], estão no tamanho da expansão horizontal da fonte de contaminante na zona insaturada. Ela, no entanto deverá ficar abaixo de 1.000 m² .
- A expansão vertical da contaminação é limitada em um aqüífero.

Uma teoria mais precisa sobre a avaliação da *via de exposição Solo → Água subterrânea (entrada de substância da zona insaturada do solo para a água subterrânea),* considerando a *área de recarga / recarga* consta no documento específico da LAWA (Secretaria Ambiental e Florestal da Renânia do Palatinado, Alemanha) /46/. Segundo o documento específico da LAWA, as *cargas de poluentes são consideradas baixas* se o transporte de substâncias do solo para a água subterrânea, durante um determinado período, provocar concentrações que alcançarem no máximo um "*limite mínimo*"[93] (= massa/volume) em um volume comparativo definido. Como volume sugere-se a quantidade de água subterrânea resultante para uma área de referência de recarga de água subterrânea média, considerando uma taxa de recarga de água subterrânia também média.

[93]Limite mínimo: O Comitê Permanente "Água subterrânea e alimentação de água" do grupo de trabalho estadual de água (LAWA), Alemanha, concluiu valores de concentração para o denominado "limite mínimo" conforme a absorção, ou seja, baseado na toxicidade humana e ecológica. Trata-se do limite entre uma alteração baixa das propriedades químicas da água subterrânea e uma contaminação nociva. A conferência dos secretários de meio-ambiente concordou com a publicação (dez. 2004). Essa recomendação substitui a teoria atual de que qualquer transporte de substâncias na água subterrânea já constitui um dano. Em São Paulo deve-se usar para "*limite mínimo*" o valor para "*Intervenção*" (veja tabela *6-3*: Águas Subt.).

A "*baixa carga de poluentes*" resulta, portanto, conforme /46/, da fórmula:

| | | |
|---|---|---|
| Baixa carga [massa/tempo] | = | Área de recarga de água subterrânea média de cada caso [área]<br>x<br>recarga de água subterrânea média de cada caso [volume/(área x tempo)]<br>X<br>Limite de insignificância [massa/volume] |

Com esse valor, as emissões calculadas para cada caso podem ser comparadas e verificadas referente à emissão via percolação:

| | | |
|---|---|---|
| Emissão referente ao caso individual [massa/tempo] | = | Fluxo de percolação [volume/tempo]<br>x<br>Concentração de substâncias da água de percolação [massa/volume] |

Se a investigação provar que uma remediação seria exagerada devido às baixas cargas, a geração ou a existência da poluição da água subterrânea será tolerada, mas, devido à limitação da carga e junto com os critérios “concentrações aumentadas de poluentes localmente limitadas”, “permanência e efeito a longo prazo“ a sua extensão é limitada. No caso de aqüíferos com baixas vazões, as plumas de contaminantes, no caso de baixas taxas de degradação dos contaminantes, não permanecerão limitadas em termos de “*concentrações aumentadas de poluentes localmente limitadas*”. Os fatores para o cálculo da baixa carga média, não podem ser definidas de forma padronizada. Deverão ser definidas conforme às respectivas situações naturais. Considerando as experiências com contaminações por compostos clorados, uma baixa carga, calculada com uma área de referência de 1 km², é, por exemplo, uma grandeza praticável. A comparação apresentada na tabela 6-5 mostra a *baixa carga* calculada conforme uma área de referência de 1 km² com uma suposta recarga de água subterrânea de aproximadamente 170 mm/a.

*Tabela 6-5: Exemplo de cálculo da baixa carga de hidrocarbonetos clorados voláteis e compostos hidrocarbonetos clorados voláteis média (conforme /46/).*

| **Parâmetro** | **Limite de insignificância = carater de “valor de investigação”** (conforme CETESB* somente existem “*valores de intervenção*” para águas subterrâneas) | **“Baixa carga” calculada exemplarmente <u>para o caso individual</u>** |
|---|---|---|
| **Total de hidrocarbonetos clorados voláteis** | **20 µg/L** | **9,4 gramas por dia [g/d]** |
| * no site: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf | | |

Se houver uma contaminação de água subterrânea, deve-se estabelecer sempre medidas para evitar riscos. A definição do tipo, âmbito e da urgância de medidas exige uma avaliação de proporcionalidade. O princípio da proporcionalidade das medidas a ser considerado inclui a investigação de aplicabilidade, necessidade e adequacidade das medidas.

Na consideração da avaliação, o tamanho da contaminação da água subterrânea é um critério importante. Por isso, pode ser definida, conforme apresentado em /46/ uma “*pequena contaminação de água poluída*“. Essa definição, todavia, só é válida se o aporte de poluentes

pela para a água subterrânea estiver concluído. A extensão de uma contaminação de água subterrânea é estimada de acordo com a concentração e o limite de insignificância do respectivo contaminante, assim como o volume da contaminação da água subterrânea.

Conforme /46/, considerando a experiência prática fala-se de "*contaminação de água subterrânea ainda pequena*" quando o volume contaminado não for maior que 100.000 m³ (volume comparativo) e a contaminação com um poluente em média não for maior que 10 vezes a concentração do limite de insignificância (veja tabela 6-6).

*Tabela 6-6: Definição "pequena contaminação de água subterrânea" (conforme /46/).*

$$\frac{\mathbf{V_{fonte} \times c_{fonte} + V_{pluma} \times c_{pluma}}}{\mathbf{V_{compara\c{c}\tilde{a}o} \times (10 \times valor\ de\ investiga\c{c}\tilde{a}o^{94})}} \leq \mathbf{1}$$

$$\frac{\text{Volume da fonte de contaminação na zona de saturação (água subterrânea ou solo)} \times \text{Concentração média de poluentes na fonte de poluentes} + \text{Volume da pluma de contaminação na zona saturada (água subterrânea e solo)} \times \text{Concentração média de poluentes na pluma de contaminação}}{\text{Volume de comparação (100.000 m}^3\text{) x (10 x valor de investigação do poluente)}} \leq 1$$

Assim, a *quantidade de poluentes é o critério de avaliação*. E mesmo que o limite de insignificância for excedido em mais de dez vezes, mas o volume em questão for respectivamente menor que o volume comparativo, ainda ainda pode ser considerada uma pequena contaminação de água subterrânea (veja tabela 6-7). Além disso, deve-se considerar se a água subterrânea está contaminada com diversos contaminantes.

A base para o cálculo é a investigação detalhada (dependendo do caso a estimativa já será possível antes, por exemplo, com base na quantidade de contaminantes infiltrados durante um acidente). Considerando custos justificáveis, as contaminações, mesmo após a investigação detalhada, só podem ser delimitadas sem exatidão, e a distribuição dos contaminantes não pode ser levantada exatamente. Por esse motivo *todo o volume contaminado* (água subterrânea mais a matriz rochosa) são incluídos na avaliação.

[94] limite de insignificância

*Tabela 6-7: Classificação de contaminações de águas subterrâneas conforme a fonte /46/.*

| Volume da poluição de água subterrânea | Concentração média de poluentes na água subterrânea | | |
|---|---|---|---|
| | 1 µg/l | 10 µg/l | 100 µg/l x limite de insignificância |
| 10.000 m³ | | | |
| 100.000 m³ | pequeno | | Não pequeno |
| 1.000.000 m³ | | | |

Assim, pode-se considerar, para as contaminações de águas subterrâneas com hidrocarbonetos clorados voláteis e um limite de insignificância de = 20 µg/l, as quantidades de poluentes apresentadas na tabela 6-8.

*Tabela 6-8:Quantidades de poluentes* "pequenas" e *"não pequenas" para solventes clorados cm limite de insignificância = 20 µg/l, conforme a fonte /46/.*

| Agrupamento | Hidrocarbonetos clorados voláteis, limite de insignificância, total de hidrocarbonetos clorados voláteis = 20 µg/l |
|---|---|
| Quantidade de poluentes "pequena" | ≤ 20 kg |
| Quantidade de poluentes "não pequena" | > 20 kg |

E, finalmente, na estimativa do potencial de perigo, a *permanência*[95] */ o efeito a longo prazo* tem uma importância na

- Proteção preventiva do solo (via solo → águas subterrâneas).
- Uma prevenção de risco constante como objetivo das medidas de remediação.
- O controle de medidas de proteção (monitoramento da remediação).
- A proporcionalidade de medidas.

O termo "permanente ou constantemente" nesse contexto significa, de acordo com o /46/, que se pode partir do princípio que a situação de "transporte reduzido de contaminantes e as concentrações de poluentes aumentadas no local, ou seja, a pluma de contaminantes estacionária e localmente limitada" não sofrerá alterações negativas. Uma condição para isso são os respectivos processos de degradação dos contaminantes. Como as condições deverão permanecer iguais, torna-se necessário observá-las. Uma limitação do período em um determinado intervalo finito desconsideraria transportes posterior de substâncias devido a condições alteradas, desconsiderando o possível aumento da quantidade de contaminantes na avaliação. Por isso nesse contexto o conceito "a longo prazo" deverá ser substituído por "segundo os conhecimentos atuais sem limite de tempo".

[95] LEI nº 6.134, de 2 de junho de 1988, Art. 4º: As águas subterrâneas deverão ter programa permanente de preservação e conservação, visando ao seu melhor aproveitamento

# 7 Meta de remediação, cenários de remediação

## *7.1 Levantamento de condições básicas*

Os seguintes aspectos têm um papel durante o processamento do levantamento de bases:

- Definição de um cronograma e projeto de processo e levantamento.
- Exibição de déficits de informação.
- Investigações complementares do local.
- Definição das zonas de remediação.
- Necessidade de ensaios.
- Detalhamento das seguintes etapas de trabalho.
- Documentação.

## *7.2 Meta de remediação*

A *meta de remediação* consiste na soma de todos os critérios definidos para casos individuais, ou referentes ao bem a ser protegido ou usado, ou as exigências de qualidade (veja capítulo 6) para o resultado de medidas de remediação (veja capítulo 12), considerando, além das questões técnicas, também as temporais (veja item 6.3.2, palavra chave "duração") e organizacionais.

Se todos os cenários de remediação a serem avaliados (veja item 7.3) cumprirem as metas de remediação, por exemplo, para uma medida de proteção contra riscos, deve-se levantar com a investigação de custo-benefício (veja capítulo 9) qual cenário apresenta o maior benefício com os menores custos. O resultado deverá ser inequívoco e compreensível.

Aspectos comerciais não são objeto das presentes análises de custos benefício.

## *7.3 Elaboração de cenários de remediação específicos do local*

Considerando os resultados do levantamento das condições básicas (veja item 7.1), assim como as técnicas/ procedimentos de remediação disponíveis e adequados, ou suas combinações (veja capítulo 12), deverão ser elaborados os cenários de remediação possíveis de serem realizados, que podem ser aprovados e, possivelmente, sufientemente detalhados para realizar uma licitação.

Um cenário de remediação descreve, para a área de remediação, uma possibilidade de realização de remediação referente a um processo de remediação ou uma combinação de processos adequados, incluindo todos os serviços de preparação, acompanhamento ou subseqüentes, considerando todos os bens a proteger, assim como todas as situações do local.

Todo cenário deverá cumprir as metas de remediação, sendo compatível em relação à construção e o processo, além de cumprir o critério de durabilidade.

### 7.3.1 *Comparabilidade de cenários de remediação*

Procedimentos e técnicas para a proteção e descontaminação são comparáveis se forem equivalentes, no local específico, em sua eficiência em relação aos bens a proteger relevantes. O desempenho exigido especificamente para o local da descontaminação depende:

- Do perfil de contaminação.
- Dos mecanismos de liberação e transporte (vias de transferência de poluentes).
- Dos bens a proteger.
- Do uso da área.

As exigências das medidas de remediação equivalentes baseiam-se no desempenho dos processos de descontaminação. Devido ao princípio diferente das duas alternativas de remediação, as exigências não precisam ser correlacionadas. Assim, por exemplo, se a área remediada for usada como playground de crianças (uso sensível) é necessário um alto grau de descontaminação. Se, todavia, não houver outros bens a proteger em questão, o grau de proteção poderá ser menor. Portanto, o grau de comparação varia dependendo dos bens a proteger e o uso, das contaminações e das condições locais.

Assim, existem medidas de proteção comparáveis, sendo que a especificação técnica concreta dos respectivos elementos de proteção depende das condições locais. *Medidas de proteção comparáveis* deverão cumprir, além das características técnicas, as seguintes *exigências adicionais*:

- O *monitoramento a longo prazo* necessário deverá ser garantido financeiramente.
- A manutenção, a recuperação posterior ou a melhora das medidas de proteção (medidas e custos de reinvestimento) deverão ser tecnicamente viáveis, assim como o pagamentos das despesas deverá ser garantido.

### 7.3.2 *Elaboração de possíveis cenários de remediação*

Se o local estiver dividido em várias áreas de remediação, os cenários deverão ser elaborados separadamente conforme as áreas de remediação, devendo-se atentar também ao aspecto da otimização da técnica de remediação ou logística total de remediação. Para cada zona de remediação deverão ser elaborados diversos cenários. Os cenários elaborados deverão ser justificados e a estrutura modular deverá ser desenhada. As respectivas concepções para o uso posterior precisam ser consideradas.

As seguintes *exigências* deverão ser *consideradas obrigatoriamente* na elaboração dos cenários de remediação:

- Realização técnica da remediação.
- Tempo necessário até o início e a realização da remediação.
- Segurança de trabalho e proteção contra emissões.
- Duração do efeito das medidas e possibilidades de monitoramento.
- Observação da necessidade de autorizações e aprovações.
- Geração, uso e eliminação de resíduos.
- Necessidade e âmbito de cuidados posteriores.
- Possibilidades de otimizações.

Os cenários de remediação selecionados como adequados deverão ser elaborados extensamente, considerando todas as medidas adicionais necessárias. Aqui deverão ser apresentadas o tipo e a extensão para cada caso específico dos:

- Serviços prévios, por exemplo: instalação do canteiro de obras, instalação de infra-estruturas especiais;
- Serviços principais, por exemplo: vedação da superfície, processo de remediação no local;
- Serviços de construção e serviços que acompanham o processo, por exemplo: segurança do trabalho, proteção da vizinhança, captação de água, garantia de qualidade;
- Serviços subseqüentes, por exemplo: operação a longo prazo, consertos ou reinstalação de acordo com a respectiva necessidade e aplicabilidade.

Se as metas de remediação puderem ser alcançadas com diferentes procedimentos construtivos ou de processo, as opções de realização deverão ser explicadas com as suas vantagens e desvantagens. Se for possível tanto uma escavação de solo, acarretando em maiores despesas de obra civil e segurança ocupacional, como também uma extração de vapor de solo, as duas opções deverão ser apresentadas pelo consultor. Ele deverá sugerir qual opção deverá ser aplicada no âmbito do cenário de remediação.

Para cada cenário de remediação deverão ser apresentadas as principais conseqüências para as pessoas (funcionários, residentes), o ambiente e as aplicações (na área da remediação e na vizinhança), assim como possíveis medidas para evitar ou reduzir estas. As respectivas normas / diretrizes para construções profundas (Ministério de Trabalho e Emprego[96]), assim como as exigências da CETESB /9/, capítulo X, seção 3.2.4., e capítulo XI, seção 2.4. deverão ser observadas. Além disso os vizinhos deverão ser protegidos contra as emissões com medidas de proteção adequadas organizacionais e técnicas.

As meios a serem tratados (área, massa, fluxo, carga etc.), assim como os equipamentos de construção e as instalações a serem utilizadas, deverão ser levantadas de tal forma que uma estimativa de custos compreensível (veja capítulo 9) possa ser elaborada. O cronograma para as respectivas etapas de um cenário, assim como a duração da remediação, deverá ser estimado. Se a realização de um cenário de remediação só for possível depois de construções no local (por exemplo, construção de uma rua nova ou ponte, locação de áreas vizinhas ) estas deverão ser informadas com todas as vantagens e desvantagens. Se, na elaboração, foram constatadas maiores necessidades de pesquisa e desenvolvimento, isto deverá ser indicado.

Para o esclarecimento da *capacidade de aprovação* do cenário deverão ser realizadas as reuniões com a autoridade competente.

A investigação calculada e baseada em modelos dos cenários de remediação é necessária especialmente em métodos “in-situ” e medidas de contenção. Os cenários de remediação deverão ser elaborados de tal forma que estes possam ser avaliados nos termos do capítulo 9. Dados inseguros e falta de informações deverão ser avaliados e mencionados de acordo com a sua relevância para a viabilidade da remediação e a decisão para um cenário de remediação.

[96] veja no site: http://www.mtb.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp

# 8 Investigação de remediação, estudo de viabilidade

No "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" /9/, constante do site:

> http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp,
> capítulo X, seção 10000,

o assunto é tratado amplamente, de forma que não precisa mais ser detalhado no presente manual. Os principais elementos constam a seguir.

A investigação para a remediação compreende as seguintes etapas operacionais /9/:

- Formulação dos objetivos preliminares da remediação;
- Investigações iniciais;
- Investigações complementares;
- Estudo de viabilidade;
- Definição de zonas de remediação;
  - seleção de técnicas/processos de remediação adequados
  - elaboração de cenários de remediação
  - avaliação técnica dos cenários de remediação
  - estimativa de custos
  - análise de custo-benefício
  - plano de medidas indicadas, com possíveis modificações da meta da remediação;
- Fixação do objetivo da remediação;
- Plano de medidas harmonizadas.

Para encontrar uma solução economicamente viável e, ao mesmo tempo, ecológicamente adequada e viável, é necessário um procedimento passo a passo. Os passos incluem o seguinte:

- **Investigação de remediação**, entre outros, a eficiência das medidas buscadas / sugeridas em relação à meta da remediação, o efeito das medidas e suas possibilidades de monitoramento, necessidades de cuidados posteriores,

  incluindo

- **O estudo de viabilidade** com diferentes cenários de remediação
  (detalhando tanto as soluções de proteção como também de decontaminação que deverão ser comparadas).

A investigação de remediação e o(s) estudo(s) de viabilidade incluem os elementos a seguir, e aplicam-se ao levantamento das medidas adequadas, necessárias e correspondentes para cumprir as obrigações conforme definição legal (para a seleção dos processos de remediação adequados e a observação da rentabilidade). Portanto, a investigação, nos termos de /9/ (capítulo X, seção 3) deverá abranger:

- A adequação do processo em relação a poluentes, solo, material e local;
- A viabilidade técnica;
- O tempo necessário;
- A eficácia em relação à meta de remediação;
- Uma estimativa de custos, assim como a relação entre custos e eficácia;
- Os efeitos para as pessoas afetadas nos termos da lei aplicável e para o meio-ambiente;
- A necessidade de aprovações;
- A geração, uso e eliminação de resíduos;
- A segurança ocupacional;
- A duração do efeito das medidas e suas possibilidades de monitoramento;
- As necessidades de tratamento posterior;
- As possibilidades de correção / otimização.

O estudo de viabilidade investiga, quantifica e documenta nesse contexto:

- A adequação das etapas de processo previstas para garantir as metas em relação ao espectro e a distribuição de poluentes.
- A capacidade de controle (se necessário, adicionalmente uma estimativa de riscos de um possível fracasso da remediação) e segurança de operação inclusive a observação de medidas de segurança ocupacional.
- A capacidade de monitoramento do processo de remediação.
- As medidas de correção inclusive o monitoramento destas.
- O cronograma.
- Os custos.

O cronograma é apresentado em um diagrama (cronograma da remediação) (veja exemplo no anexo 5).

# 9 Estimativa de custos, análise de custo - benefício, proporcionalidade

Nas explicações dos itens 9.1 a 9.3 são apresentados os principais aspectos de:

- "Estimativa de custos"
- "Avaliação não-monetária"
- "Estimativa de eficiência de custos, comparativo de custos-benefício" e
- "Proporcionalidade", usando especialmente as fontes /47/ e /48/.

A análise de custo-benefício abrange também o levantamento de estimativa:

- A seleção justificada do processo mais adequado para a análise de custo-benefício:
  – cálculo comparativo de custos
  – análise de eficácias de custos
- Realização de uma análise custo - benefício conforme o cenário de remediação ou a área de remediação.
- Interpretação conclusiva e avaliação dos resultados da análise custo-benefício considerando todas as condições locais, assim como os pressupostos de forma resumida e geral.
- Coordenação dos resultados da análise de custo - benefício com o contratante e os participantes da investigação de remediação, inclusive a revisão conforme sugestões e preocupações formuladas.

## *9.1 Estimativa de custos*

A estimativa de custos deverá ser realizada para todos os cenários de remediação realizados, de forma que, no próximo passo, poderá ser realizada a verificação de custo-benefício (veja esquema, figura 20). A base para a estimativa de custos são todos os serviços dos cenários de remediação definidos como adequados.

A estimativa de custos é um levantamento aproximado dos custos, baseado nos valores de experiência. Neste caso deve-se procurar uma *segurança de, no mínimo, 50 %* em relação aos custos reais de remediação. Deve-se considerar que uma alteração dos princípios de quantidades, massas e áreas, oscilações dos preços de serviços de construção e fornecimentos, assim como o período de funcionamento das instalações de limpeza podem gerar fortes divergências para a elaboração conclusiva de custos. A estimativa de custos proporciona ao contratante ou à autoridade competente, uma primeira visão sobre os meios financeiros a serem aplicados. Os custos dos processos de contenção são fornecidos a longo prazo. Para uma comparação com processos de descontaminação deverão ser realizados cálculos comparativos de custos.

Os custos a serem levantados podem ser subdivididos nos seguintes temas:

- Cálculo de volumes e massas (por ex. volumes escavados, construção de poços, volume d'água);
- Cálculo de áreas (por ex. áreas desmatadas);
- Período (por ex. descontaminação de água subterrânea e vapor do solo, medidas de retenção de água);
- Cálculo do trabalho (por ex. quantidade de pessoal, uso de equipamentos, tempo de trabalho necessário).

Na estimativa de custos estão incluídos os seguintes:

- Custos de engenharia e planejamento.
- Medidas preparatórias (instalação do canteiro de obras, medidas de infra-estrutura, escavação, e outros).
- Realização da remediação (processos de descontaminação ou realização de uma medida de contenção, custos de investimento e operação, eliminação de resíduos, controle acompanhado, segurança ocupacional).

A estrutura de custos é apresentada da seguinte forma:

<u>1. Serviços prévios nos cenários de remediação</u>

- Serviços de engenharia e consultoria (planejamento e realização de medidas de remediação).
- Instalação do canteiro de obras (interdições e indicações, liberação da área de trabalho, transporte e retirada de instalações, construção de instalações, deslocamento de instalações, abastecimento e eliminação, contêiner para escritório e áreas sociais).
- Instalação de uma infra-estrutura temporária específica (vias, locais de estocagem).
- Serviços de demolição (demolição controlada, separação e seleção de diversos tipos de resíduos, disponibilização para transporte, transporte para coleta/reciclagem, eliminação).
- Proteção do da área de escavação (parede de diafragma/ parede de contenção tipo Berlim/ reforço das estruturas, ancoragem, eliminação de obstáculos).

<u>2. Serviços principais nos cenários de remediação</u>

Levantamento de custos:

- Serviços de escavação (escavação de solo, eliminação de obstáculos, separação e classificação do material escavado, disponibilização para transporte, transporte para coleta/reciclagem, eliminação).
- Tratamento do solo com cálculo de volume em R$ /tonelada, inclusive tratamento prévio, assim como possíveis acréscimos.
- Tratamento da água subterrânea e vapor do solo com um cálculo combinado de volume, massas e tempo (por ex. 10 $m^3/h$ de retirada de água exigem dois filtros de 5 $m^3$ com 5.000 kg de carvão ativado com um tempo médio de uso do filtro de 8 meses; duração total do saneamento 3,5 anos) inclusive custos operacionais (preparo, manutenção, operação, energia, tarifas de canal).
- Reinvestimento de componentes gastos da instalação.
- Processo de proteção com cálculo de áreas em R$/$m^2$ membrana de impermeabilização ou cálculo de trabalho (por ex. realização de 2.600 $m^2$ de impermeabilização de superfície com 2 grupos de 3 pessoas com 2 escavadeiras, 1 caminhão, operadores de máquinas durante um período de 25 dias úteis; despesas de pessoal pelo salário médio).

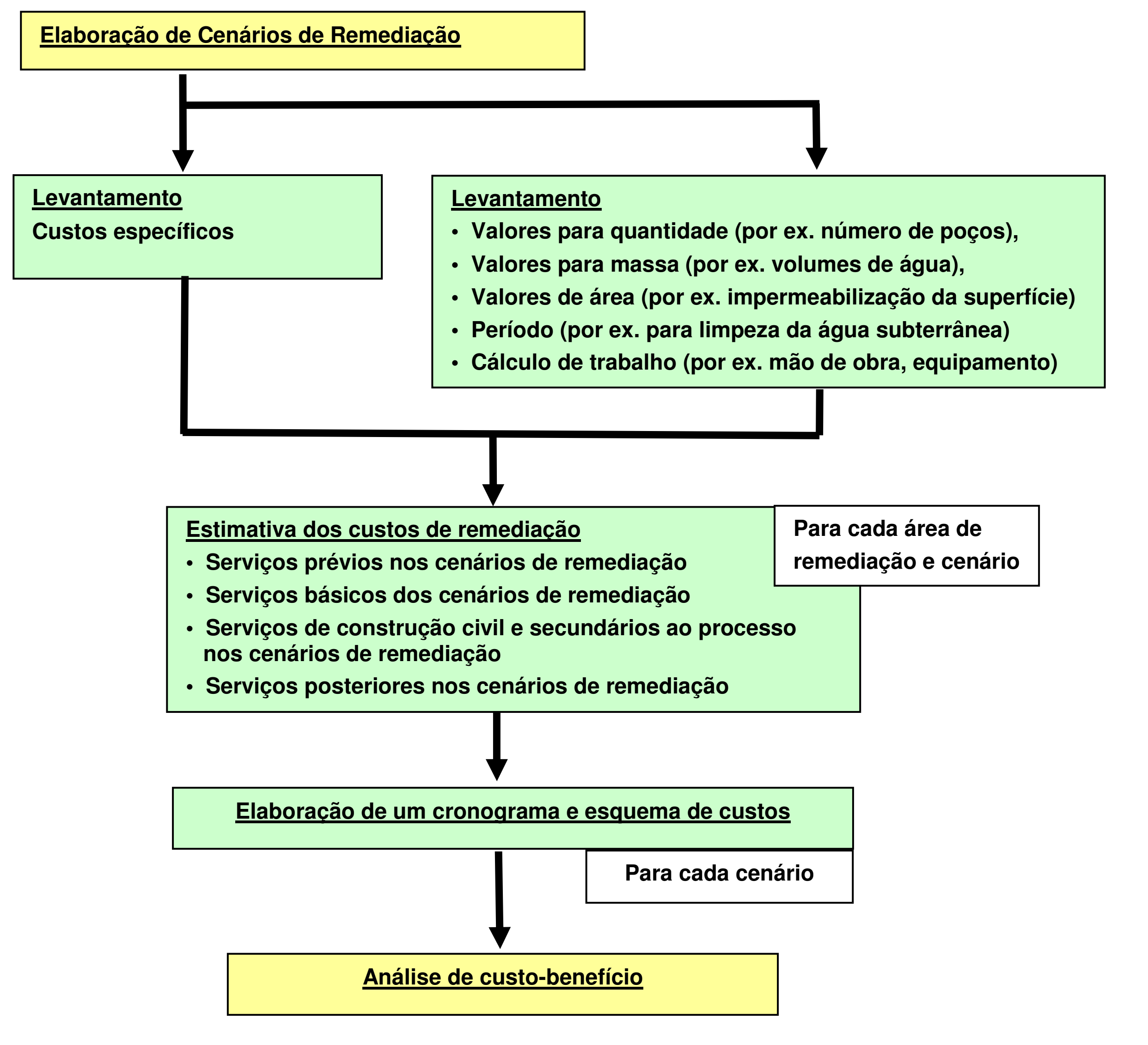
3. Serviços de construção civil e secundários ao processo nos cenários de remediação

- Segurança de trabalho e emissão (cabine de descontaminação, instalação de lavagem de pneus, local de lavagem de carros, equipamento de proteção individual, aparelhos de medição).
- Trabalhos de escavação e contenção (escavação e transporte de solo, entulho, lixo, contenção da área de escavação, recolocação) mediante cálculo.
- Serviços de demolição (demolição controlada seletiva) mediante cálculo.
- Serviços de retenção de água (drenagem aberta, rebaixamento do lençol freático, pré-tratamento de água, drenagem ou eliminação de água, captação de água superficial).
- Reciclagem ou eliminação de todos os resíduos (carvão ativado usado, esgotos, equipamentos de proteção individual usados).
- Controle de qualidade (análise, campos de teste, investigações concomitantes com a remediação).
- Outros serviços secundários:
  - Trabalho de publicidade
  - Recompensa ou compensação para áreas ou materiais usados
  - Testes comprobatórios durante as medidas de remediação
  - Recuperação (reforma de áreas de estocagem e vias de trânsito usadas)

4. Serviços subseqüentes nos cenários de remediação

- Operação e manutenção a longo prazo, que consiste nos controles de funcionamento, manutenção, conserto, operação e reforma de instalações/ construções;
- Programas de monitoramento a longo prazo para a obtenção dos objetivos de saneamento ou da eficiência de instalações de descontaminação e construções de contenção;
- Conserto ou reinstalação de elementos que não funcionam mais, ou funcionam somente parcialmente;
- Preparos para o uso subseqüente que possivelmente fazem parte da concepção de remediação (paisagismo, plantação, infra-estrutura).

*Figura 20: Fluxograma da Estimativa de Custos.*




Para auxiliar as estimativas e cálculos de custos foi publicado pela Secretaria de Meio-Ambiente de Nordrhein-Westfalen, Alemanha, o “Manual de serviços de remediação de áreas contaminadas & desenvolvimento de áreas“ (publicado no volume 20 da série "Materiais para remediação de áreas contaminadas e proteção de solo", MALBO, veja fonte /49/), com informações detalhadas sobre os serviços, extensão e preços (no entanto, em € para o mercado alemão).

Estimativas de custos de remediação podem ser realizadas com tabelas de cálculo de processamento de dados (por exemplo, “OpenOffice Calc“, “MS Excel“).

Muitas vezes são usadas somente estimativas de custos com definições dos limites superiores e inferiores, ou seja, com um cenário “best case" e “worst case". Essas estimativas de custos deterministas fornecem um resultado, no qual se pode basear uma decisão. Nesse caso, as inseguranças na estimativa de custos são testadas pela variação manual dos parâmetros de entrada. Esse método permite somente respostas em relação aos cenários “best case” e “worst

case" analisados, no entanto, falta a compreensão para a *probabilidade de ocorrência* ou o *risco* de um determinado cenário.

Se os processos de contenção e remediação forem demorados ou muito caros deve-se usar, para a estimativa de custos e riscos, *métodos estocásticos* para o cálculo /50/. Para a melhor estimativa dos custos e riscos podem ser realizadas *análises de risco quantitativas* com um software de análise de decisões[97] (simulações Monte Carlo). Além disso, essa ferramenta permite que as inseguranças de custos sejam incluídas de forma mais efetiva no levantamento de custos.

Os principais motivos pelos quais os custos de remediação inicialmente estimados podem divergir dos custos de fato ocorrentes, estão mencionados a seguir:

- Investigações técnicas insuficientes (por exemplo, devido a base de dados incompleta[98], veja item 12.1!) no momento da estimativa;
- Falta de capacitação do consultor, interface geólogo / engenheiro;
- Falta de consideração de alternativas técnicas que economizam custos ao invés de soluções padrão convencionais;
- Falta de conhecimento do mercado;
- Mudanças do mercado e das condições gerais e da avaliação das autoridades no contexto do longo período entre a estimativa e a realização da remediação.

## *9.2 Avaliação não-monetária*

Para a decisão sobre a remediação também deverão ser aplicados critérios que não podem ser registrados monetariamente, ou só com muita dificuldade. A avaliação não-monetária inclui critérios técnicos e organizacionais, assim como critérios para efeitos ambientais / compatibilidade ambiental. Os critérios a serem usados constam na tabela 9-1. Dependendo do caso, esta lista poderá ser complementada com outros critérios relevantes, e os critérios não relevantes para o local poderão ser desconsideradps.

Para a avaliação não-monetária recomenda-se o uso de uma matriz de decisão. Nesta, os respectivos processos de remediação são avaliados em relação aos critérios não-monetários com um sistema de pontuação. A avaliação é realizada em uma escala de números ou símbolos, deve-se observar que a avaliação não-monetária permite, na maior parte, afirmações qualitativas. Por isso, deve-se evitar que com uma escala de avaliação muito diferenciada uma capacidade de medição quantitativa seja induzida. Dependendo do caso pode ser adequada uma ponderação de respectivos critérios (com diversos multiplicadores). Essa ponderação, todavia, deverá ser realizada conforme aspectos compreensíveis e não pode ter influências subjetivas. Dependendo do caso, um critério também pode ser um critério de exclusão para um processo. Assim, um processo de descontaminação on-site é excluído se o espaço para a instalação de uma instalação de descontaminação não for suficiente no local.

Os critérios de avaliação aplicados são:

- Viabilidade técnica da remediação.
- Tempo necessário até o início da remediação e para a execução.
- Segurança ocupacional e emissões.
- Duração do efeito das medidas e possibilidades de monitoramento.
- Observação da necessidade de aprovações e esclarecimento da probabilidade de aprovação.

---

[97] por exemplo, MS Excel e um software de análise de risco acoplado Crystal Ball®

[98] levantamento de risco insuficiente e incompleto com imagem de contaminação incerta, falta da verificação da necessidade das medidas planejadas com investigação de remediação / estudos de viabilidade

- Geração e eliminação de resíduos.
- Necessidades de controle posterior.
- Possibilidades de correção / otimização.

A escala de avaliação deverá ser definida e explicada. Isso pode ser realizado da seguinte forma:

| **Critério: situação do desenvolvimento / referências** | |
|---|---|
| Definição: é avaliado até que ponto os processos foram tecnicamente desenvolvidos e testados na prática. | |
| Escala de avaliação: | |
| + | Tecnicamente desenvolvido e usado com sucesso na prática de remediação de áreas contaminadas. |
| 0 | Tecnicamente desenvolvido, utilizado na prática de remediação. |
| - | Ainda está em desenvolvimento. |

| **Critério: produtos residuais: geração e uso** | |
|---|---|
| Definição: é avaliada a geração de produtos residuais (quantidade, teor de poluentes) e sua eliminação. | |
| Escala de avaliação: | |
| + | Não são gerados produtos residuais ou estes podem ser reutilizados sem restrições. |
| 0 | São geradas quantidades muito pequenas de produtos residuais ou são reutilizáveis limitadamente ou somente após um tratamento subseqüente. |
| - | São geradas grandes quantidades de produtos residuais, ou estes não são mais reutilizáveis (por exemplo, resíduos perigosos). |

Com ajuda da escala de avaliação, os respectivos processos de remediação poderão ser avaliados conforme os aspectos não monetários em uma matriz. A matriz contém os critérios de avaliação importantes para o local.

*Tabela 9-1: Critérios não monetários para obter uma decisão da remediação (conforme a fonte /47/).*

| **Critérios técnicos** | **Efeitos para o meio-ambiente/ compatibilidade** |
|---|---|
| • Situação do desenvolvimento / referências | • Duração até obter a eficácia plena |
| • Segurança de operação | • Duração da eficácia plena/ comportamento a longo prazo |
| • Disponibilidade | • Possibilidade de controle/ conserto / otimização |
| • Consertos/ manutenção | • Efeitos para biótopos e paisagem |
| • Regulagem das oscilações de entrada | • Emissão de ruídos |
| • Compatibilidade com outras medidas | • Emissão de gas, pó, odores |
| • Complexidade | • Emissão de esgoto |
| • Flexibilidade | • Emissão de poluentes concentrados |
| • Medidas de segurança do trabalho | • Interferência no subsolo/ comprometimento da situação do subsolo |
| • Capacidade de automação | • Consumo de energia |
| **Critérios organizacionais** | • Balanço: concentração, eliminação, diluição, transporte e metabolização de poluentes |
| • Aceitação pública/ política | • Produtos residuais: geração e uso |
| • Necessidade de área | • Segurança em caso de avaria |
| • Necessidade de infra-estrutura | |
| • Comprometimento adicional do trânsito | |
| • Exigências de aprovação | |
| • Necessidade de coordenação | |

Desta forma, são avaliados resumidamente os critérios não monetários conforme tabela 9-2 aqui vale: A avaliação de critérios não monetários é realizada com a adição de símbolos de "+" (classificação positiva) e subtração dos símbolos "-" (classificação negativa), "0" possui caráter neutro. Além do balanço calculado a partir da adição e subtração, também a simples soma das classificações positivas ou negativas pode ser importante para a avaliação não monetária. Por isso, deve-se analisar criticamente um processo que, além do balanço positivo, tiver diversas classificações negativas nos critérios individuais. Efeitos negativos que não poderão ser aceitos nos critérios individuais podem levar à desistência de um processo de remediação, mesmo se o balanço for positivo. Muitas classificações neutras podem ser um indício de que a remediação não tenha o sucesso desejado.

*Tabela 9-2: Exemplo para a avaliação de processos de remediação conforme critérios não-monetários (conforme a fonte* /47/).

| Critérios não-monetários | 1ª alternativa de processo | 2ª alternativa de processo | 3ª alternativa de processo |
|---|---|---|---|
| • Situação do desenvolvimento | - | + | + |
| • Duração até alcançar a meta de remediação/ toda a eficácia | - | - | + |
| • Exigências para aprovação | - | 0 | 0 |
| • Potencial de emissão / produtos residuais | - | - | - |
| • Disponibilidade | + | + | + |
| • Aceitação pública/ política | + | + | + |
| • Necessidade de área | + | + | + |
| *Total "+"* | *3* | *4* | *5* |
| *Total "-"* | *4* | *2* | *1* |
| *Balanço* | *-1* | *2* | *4* |

Com ajuda da avaliação não monetária processos de remediação com muitas classificações negativas ou balanço negativo podem ser eliminados do planejamento prévio da remediação. A avaliação não monetária regula, portanto, também a quantidade de processos para a estimativa de eficiência de custos (veja item 9.3).

### *9.3 Estimativa de eficiência de custos, comparativo de custos-benefício*

Os custos e a eficiência dos processos restantes após a avaliação não monetária da remediação são comparados na estimativa de eficiência de custos.

Eficiência

A *eficiência* representa a redução das concentrações e cargas de poluentes para um valor que pode ser alcançado no processo de remediação – *dentro de um período determinado*! Ela é específica para os poluentes. No caso mais simples, a eficiência de um processo de remediação se refere somente a um bem a proteger. Em geral, deve-se observar a eficiência para vários bens a proteger o que, via de regra, só é possível com ajuda de diversos processos e combinações de processos.

A *eficiência dos processos de descontaminação* é medida, dependendo do bem a ser protegido, como taxa de eliminação de poluente na água (eluato, água de percolação) ou como concentração residual na substância original. As empresas de remediação informam o desempenho previsto para os seus processos ou então esses valores podem ser obtidos nas publicações. Um comprometimento com valores não pode ser esperado na fase orçamentária. Menos adequados como base para a tomada de decisões é a informação de desempenho em termos de porcentagem de eficiência dos processos.

A *eficiência das* ***medidas de contenção*** é expressa no fato de se o transporte de poluentes da área de contaminação pôde ser interrompido. O potencial de poluentes ou as concentrações de poluentes dentro da área contaminada não são influenciados. A redução do transporte de poluentes para fora da área contaminada com a medida de contenção (permeabilidade reduzida, transporte etc.) precisa ser calculada ou no mínimo estimada (veja item 5.7 "Modelagem de água subterrânea, modelagem de transporte"). No caso das medidas de contenção deverá ser considerada sempre também a *eficiência a longo prazo*. Em muitos casos, todavia, na investigação detalhada para medidas de remediação/ planejamento prévio

de remediação, a eficiência, especialmente na forma de um comportamento a longo prazo, não poderá ser quantificada. Assim, os efeitos de medidas de descontaminação e contencão muitas vezes não podem ser suficientemente comparadas. Nesses casos *o risco inerente às medidas a longo prazo* (eventualmente o efeito reduzido, falta de sucesso e possivelmente novos investimentos necessários!) deverão ser incluídos na avaliação das considerações não monetárias.

Realização da estimativa de eficiência de custos

Para a tomada de uma decisão de remediação é necessário comparar a provável *eficiência dos processos* com os *respectivos custos*. Para isso, poderá ser utilizado um diagrama. No eixo y é inserida a eficiência dos processos ou combinações de processos. Uma vez que a classificação da eficiência é realizada conforme o alcance da melhor etapa de remediação possível, estas deverão ser inseridas de acordo com valores de orientação definidos para as diferentes etapas de metas de remediação. O eixo X reflete os respectivos custos do processo ou da combinação de processos. Via de regra, com custos mais altos será aumentada a eficiência, ou seja, a meta de remediação alcançável.

Dependendo da etapa de meta de remediação pode-se selecionar o processo ou a combinação de processos com os menores custos ao alcançar a meta de remediação ("processo com a maior eficiência").

A estimativa de eficiência de custos refere-se basicamente a um bem proteger. Se houver mais bens a proteger, a estimativa deverá ser realizada para cada bem separadamente, ou seja, diversos diagramas são possíveis. Os resultados das respectivas estimativas de eficiência de custos permitem uma classificação dos processos ou das combinações de processos conforme a sua eficiência para todos os bens a proteger.

Além disso, a estimativa de eficiência de custos se refere basicamente a um único contaminante. Se houver vários contaminantes em uma área contaminada, serão elaborados *valores de orientação para cada poluente*. A eficácia e também os custos de processos de remediação são específicos pra cada poluente. Por isso, possivelmente será necessário realizar estimativas de eficiência de custos para diversos contaminantes. Assim, poderá ser gerada uma grande quantidade de diagramas conforme os bens a serem protegidos e os contaminantes.

Para simplificar deverão, portanto, ser utilizados parâmetros representativos de um grupo de contaminantes – se possível – para a estimativa de eficácia de custos e também para a decisão da remediação, os quais, no que se refere ao valor das concentrações e a relevância ambiental do grupo de substâncias, poderão representar os contaminantes individuais. O controle do sucesso de remediação deverá, todavia, ser feito para todos os contaminantes.

A partir das respectivas estimativas de eficiências de custos (para todos os bens a proteger e todos os poluentes) podem ser elaboradas amplas combinações de processos para uma remediação completa. Em casos mais simples de contaminação (um contaminante, poucos processos) pode-se abrir mão da análise de eficiência de custos com diagrama (uma lista em tabela é suficiente).

Comparativo de custo-benefício

A meta de um comparativo de alternativas, em relação a benefício e custos, é a elaboração de uma hierarquia das diferentes medidas adequadas. Isso deverá ser realizado de acordo com os métodos usuais válidos para técnicas de remediação, incluindo os conhecimentos sobre possíveis processos NA (Atenuação Natural). Uma priorização das diferentes medidas só pode ser realizada após a avaliação individual do benefício e dos custos de cada alternativa.

O levantamento dos custos para as respectivas medidas ocorre independente das considerações dos benefícios. Valores de custos deverão ser calculados separadamente em custos únicos e custos recorrentes com os respecticos fatores de conversão para cada cenário.

O benefício e os custos para cada alternativa de medidas deverão ser concluídos considerando o respectivo uso posterior. Depois é realizada a respectiva análise de custo-benefício (cálculo de comparação de custos dinâmico ou análise eficiência de custos).

Destas, somente a análise de eficiência de custos inclui aspectos de benefícios e custos, por isso esta geralmente é aplicada. Na análise de eficiência de custos são concluídas as relações de custo-benefício das opções adequadas.

O benefício quantificado é levantado conforme os seguintes critérios:

- Eficiência.
- Efeitos.
- Qualidade do terreno.

A *eficiência* é avaliada a partir dos seguintes indicadores:

- Cumprimento da meta de remediação.
- Período de efeito.
- Capacidade de monitoramento.
- Recuperação.
- Sustentabilidade.

Os efeitos são relevantes para o comprometimento das pessoas afetadas, o comprometimento ambiental e a geração de resíduos. A avaliação da *qualidade do terreno* é realizada conforme os seguintes indicadores:

- Possibilidades de uso.
- Possibilidades de comercialização.
- Segurança de responsabilidade.
- Função estrutural na cidade.

### 9.4 Proporcionalidade

A autoridade competente deverá considerar na investigação das medidas o princípio da proporcionalidade. A investigação da proporcionalidade abrange três etapas de verificação. Portanto, uma medida só é razoável, se ela:

a) *For adequada* para obter o sucesso desejado – ou seja, a meta de remediação (verificação da adequação)

   e

b) *For necessária*, ou seja, se não houver outro meio adequado disponível que comprometer menos as pessoas afetadas e a população em geral

   e

c) *For adequada*, ou seja, se esta não estiver desproporcional ao sucesso desejado (comparação de custo-benefício veja item 9.3).

No âmbito da verificação da proporcionalidade, geralmente será necessária uma comparação das alternativas, por exemplo, uma comparação de uma medida pump and treat com uma medida de monitoramento de processos de NA (Atenuação Natural) no âmbito de uma investigação de remediação (veja itens 7.3.1, 7.3.2 e o capítulo 8).

# 10 Elaboração de um plano de remediação

O projeto detalhado da remediação tem como objetivos fornecer todos os detalhes técnicos, bem como um plano de ação, para as atividades de remediação. Este projeto deverá ser elaborado com base na proposta de remediação aprovada pelo órgão ambiental e de acordo com as recomendações por ele efetuadas.

No "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" /9/, constante do site

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp,
capítulo XI, seção 11000,

o assunto é amplamente tratado, de forma que não há necessidade de detalhar a questão aqui. Os principais elementos são representados a seguir, como complementação.

A elaboração de um plano de remediação contém: a apresentação das metas de remediação, as medidas de controle próprio durante a remediação e no âmbito do tratamento posterior, inclusive o monitoramento (elaboração dos dados e documentos necessários conforme a legislação vigente). Estes são:

**1. Apresentação da situação inicial, especialmente em relação a:**

- A situação no local (entre outras a situação geológica, hidrogeológica; utilização atual e permitida conforme as normas de planejamento - zoneamento).
- A situação de risco (resumo das investigações em relação ao inventário de contaminantes conforme o tipo, a quantidade e a distribuição, as vias de exposição, bens a proteger e necessidades de proteção).
- As metas da remediação.
- As decisões tomadas pelas autoridades e os termos de ajustamento de conduta especialmente em relação à concepção de medidas que têm efeito para o cumprimento das obrigações a serem cumpridas conforme a *legistação aplicável*.
- Os resultados das investigações de remediação.

**2. Apresentação do texto e desenho das medidas a serem realizadas e a prova, se estas são adequadas, especialmente no que se refere a:**

- O tamanho das áreas sujeitas a contaminação e as áreas necessárias para as medidas previstas.
- As áreas do plano de remediação.
- Os elementos e o processo da remediação (por exemplo, processo de construção, trabalhos de terraplenagem como escavação, separação etc.), segurança ocupacional e medidas de proteção contra emissões.
- Os cálculos específicos.
- A realização técnica das medidas de proteção e medidas adicionais.
- A necessidade de aprovação das autoridades para as medidas a serem realizadas.

**3. Apresentação das medidas de controle próprio para a verificação da realização correta e eficácia das medidas previstas, especialmente:**

- A concepção de monitoramento (por exemplo, em relação à gestão de escavação, separação e recolocação, segurança ocupacional e proteção contra emissões, a amostragem e análise).
- A concepção de análise para materiais e componentes na realização de obras.

**4. Apresentação das medidas de controle próprio, considerando o tratamento posterior e o monitoramento, especialmente:**

- As necessidades e a criação de instalações ou equipamentos que serão operados a longo prazo para a captação e tratamento de água subterrânea, água de percolação, águas de superfície, vapor do solo ou gás de depósito, assim como as exigências de seu monitoramento e sua manutenção.
- As medidas para monitoramento (por exemplo: poços de monitoramento).
- Controle de função em relação à manutenção das necessidades de remediação e manutenção das construções ou instalações de proteção.

# 11 Realização do plano de remediação

No "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" /9/, constante do site

> http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp,
> capítulo XII, seção 12000,

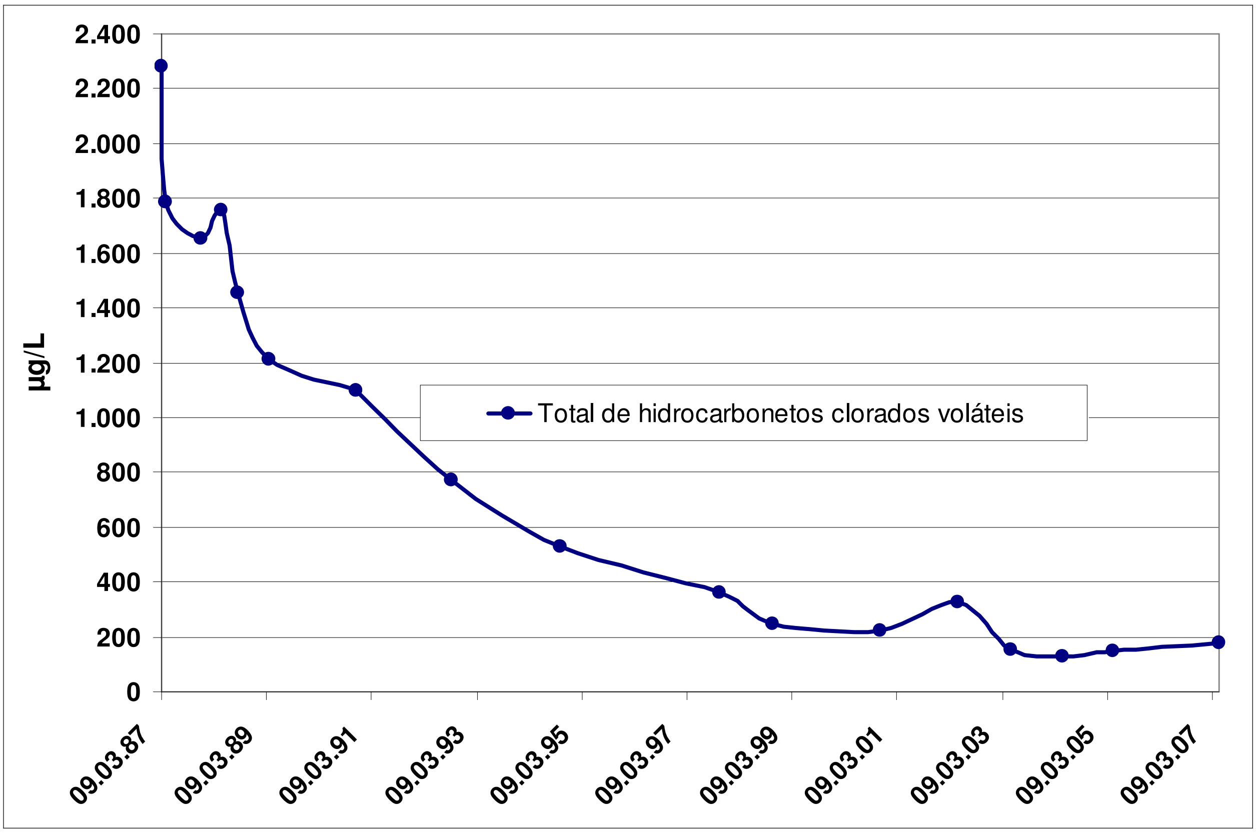
o assunto é amplamente tratado, de forma que não há necessidade de detalhar a questão aqui.

# 12 Remediação, opções de remediação

## *12.1 Preliminares*

Para a remediação de contaminações de águas subterrâneas com solventes clorados, o método clássico de remediação é o “bombeamento e tratamento de águas subterrâneas” (do inglês “*pump and treat*”) [99]. Em uma grande quantidade destes projetos mostrou-se que há a necessidade de períodos longos para alcançar concentrações toleráveis. O motivo para períodos de remediação muito longos é um transporte de massa de difusão limitada, que ocorre relativamente rápido após o início da remediação, provocando finalmente o denominado efeito de *tailing* (veja figura 21). Outras informações sobre estes assuntos são detalhadas nas fontes /51/, 52/, /53/, /54/, /55/ e /56/.

*Figura 21: Exemplo para o efeito de tailing em uma medida de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas: Desenvolvimento da concentração total de solventes clorados na água bruta. Pode-se constatar que (mesmo após a otimização de remediação já realizada) nos últimos oito anos não foram alcançadas concentrações toleráveis. Mesmo após investimentos iniciais suportáveis (instalações de poços de remediação, instalação de equipamento stripping etc.) e custos operacionais baixos por um longo período de remediação, a meta de remediação não foi alcançada e investimentos novos ou aplicação de tecnologia inovadora serão necessários para a otimização de remediação. Isso deixou claro que uma análise de custo-benefício confiável com uma previsão realista do período de remediação é indispensável.*




[99] geralmente em combinação com processos pneumáticos convencionais (aspirações de vapor de solo com compressores de canal lateral)

Os principais motivos para o tailing são conhecidos com base na experiência das últimas duas décadas. As informações mais importantes são resumidas a seguir (fonte /51/; veja fonte /56/):

- A hidrosolubilidade dos solventes clorados mais usuais é relativamente baixa, com valores entre 150 mg/l e 1.500 mg/l (ou seja, a intenção de remediar uma contaminação com quantidades relevantes de fase livre de solventes clorados com medidas de bombeamento e tratamento na fonte primária, acarretará muito provavelmente, o risco de fracasso).
- Os solventes clorados possuem, devido à sua alta densidade, a baixa viscosidade cinemática e a baixa tensão de superfície um alto potencial de migração na direção vertical como fase pesada. Isso faz com que na zona saturada os solventes clorados sejam acumulados especialmente nas partes dos aqüífero de granulação mais fina. Essas partes de granulação mais fina não são acessíveis ou são pouco acessíveis para os processos advectivos induzidos por medidas de bombeamento e tratamento.
- Os solventes clorados são fortemente ligados ao material de aqüífero com efeito de sorção. Estes materiais nos aqüíferos são: material orgânico minerais de argila, ácidos húmicos, assim como óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. A desorção ocorre em condições de desequilíbrio e exige períodos bastante longos (maiores informações veja fonte /53/).
- Os solventes clorados são de difícil biodegradabilidade, e só biodegradáveis em condições ambientais específicas (veja fonte /56/).

O fato de que, mesmo após uma remediação constante, com altos custos para o responsável, não ocorrerem reduções de emissões na área contaminada, mas, no máximo, uma contenção muito cara, tem outros motivos. Estes geralmente devem-se investigação insuficiente de uma contaminação. Assim é gerada uma imagem pouco clara da contaminação. Nessa base de dados incompleta é posteriormente planejada e realizada a remediação, que, após anos e décadas, não leva ao sucesso desejado ou esperado. Investigações complementares caras e novos investimentos geralmente se tornam necessários para obter o sucesso de remediação.

Os motivos para esse processo não eficiente desde a constatação da contaminação até a remediação fracassada, com despesas adicionais, podem ser resumidos da seguinte forma:

- O responsável pela investigação (contratante) na fase do levantamento teve uma atitude muito “comercial“ (processo de licitação orientado no preço, mas não no benefício. Conseqüência: O resultado do levantamento histórico possui uma densidade de dados muito baixa e a posterior delimitação vertical e horizontal da contaminação é incompleta, falta balanço de massa de poluentes / modelagem de águas subterrâneas / comportamento de migração, falta de prognósticos de emissões confiáveis das vias de exposição, etc.);
- Não realização de determinadas etapas de investigação (conforme o lema “economia de tempo = dinheiro“: provoca uma base de dados incompleta / imagem da contaminação incompleta e conclusões errôneas em todas as demais decisões);
- Falta de convicção do consultor perante o contratante em relação a um procedimento eficiente ou falta de aceitação do contratante das sugestões do consultor para um procedimento eficiente;
- Falta de conhecimentos / conhecimentos técnicos do consultor para a realização de medidas de investigação ou aplicação de alternativas técnicas mais econômicas ao invés das soluções padrão nas medidas de remediação;
- Falta de verificação da eficiência das medidas planejadas, investigação de remediação / estudo de viabilidade insuficiente, início muito rápido das medidas de remediação (provoca em geral uma remediação ineficiente).
- Falta de recursos financeiros do contratante.
- Falta de verificação dos demais componentes a serem integrados: eficiência de custos, capacidade de financiamento, aprovação, provocação da aceitação pública.

Caso a remediação fracasse, as conseqüências consistem em enormes custos de investimentos e operação, além da perda de confiança no escritório de consultoria que fez o acompanhamento (ou o escritório será substituído), de forma que haverá necessidade de novos investimentos.

Por isso, para o tratamento de contaminações com solventes clorados, são necessárias as etapas de processos descritas nos capítulos 5 a 11, e a aplicação eficiente de processos de remediação adequados do capítulo 12.

Para as explicações e as informações constantes no capítulo 12 foram usadas em partes as fontes /7/, /9/ /51/, 52/ /53/, /54/, /55/ e /56/, assim como /62/ e estas foram complementadas com outras informações.

## *12.2 Medidas de proteção – processo passivo*

### 12.2.1 *Encapsulação*

– Não pode ser aplicada com sucesso nos solventes clorados devido às suas propriedades físicas –

### 12.2.2 *Sistemas reativos*

#### *12.2.2.1 Informações gerais*

Segundo o atual estado de desenvolvimento, existem, em princípio, três processos diferentes disponíveis, denominadas barreiras reativas ("*reactive walls*"), também denominadas barreiras reativas permeáveis (PRB's – Permeable Reactive Barriers), trincheira e portal ("*funnel and gate*") e "*funnel-and-reactor*" /58/. O princípio em comum destas altervativas é que a água subterrânea não é bombeada, mas o tratamento ocorre passivamente em reatores com materiais adequados.

As barreiras reativas são processos relativamente novos para a remediação de contaminações de águas subterrâneas diretamente no aqüífero (*in-situ*) que ocorrem sem grande aplicação de energia ou permanente aplicação de energia por fora, ou seja, *passivamente*. Uma barreira reativa interrompe ou reduz o fluxo de poluentes, no entanto, a água subterrânea propriamente dita pode atravessar a parede. Assim é usado um efeito de filtro, alcançado com a colocação de materiais filtrantes adequados e permeáveis (em geral denominados de materiais reativos) (veja figura 22, item 12.2.3.1). O efeito filtrante é gerado pelo fato de que os materiais reativos imobilizam ou retardam os poluentes química e/ou biologicamente, ou que estes *degradam (transformam)* química e/ou biologicamente. Assim é usado no primeiro caso carvão ativado (por exemplo, para retardamento de PAK com adsorção), ou seja, um material há muito comprovado no tratamento de efluentes, no segundo caso, por exemplo, ferro elementar (especialmente para a degradação de solventes clorados por desclorificação). O efeito de filtragem ocorre no momento da passagem da água subterrânea pelo material reativo permeável em forma de material solto (granel, pelets etc.), ou seja, no contato direto dos poluentes (dissolvidos) com o material reativo. Portanto, da água subterrânea tratada, ou seja, livre de poluentes, ou, no mínimo, com uma carga significantemente reduzida de poluentes na *saída* da barreira permeável, não ocorrerá mais um risco inaceitável para os bens a proteger.

Podemos distinguir basicamente *dois tipos de construção*:

- Barreiras permeáveis em toda a sua área ("continuous reactive barriers", CRB), nas quais praticamente não há desvio do fluxo de água subterrânea até a barreira que contém o material reativo.

- Barreiras com fluxo de água subterrânea desviado como sistemas “funnel-and-gate“ ou “drain-and-gate“ cujos *gates* muitas vezes são realizados em forma de poços que, via de regra, contém *reatores suspensos* ou inseridos, ou acúmulo de materiais reativos.

As *zonas reativas,* estabelecidas com a introdução de meios reativas no subsolo, geralmente em processo de injeção, podem ser consideradas barreiras reativas, mesmo que o limite entre estas e medidas que estimular processos naturais microbiológicos no solo (“enhanced natural attenuation“, veja item 12.2.5) não seja muito nítido.

Um fluxo de água subterrânea direcionado podem atravessar as barreiras reativas de limpeza de diferentes maneiras, principalmente, porém, na direção horizontal. Em princípio, todos os métodos que não aplicarem a direção de fluxo horizontal (clássica) exigem um desvio passivo, ou até mesmo ativo, do fluxo de água subterrânea, o que faz necessário um planejamento cuidadoso gerando maiores despesas de construção e/ou operação. Essas medidas podem ser justificadas se, por exemplo, *problemas de espaço* ou *relações de fluxo complicadas* (por exemplo, baixas permeabilidades do aqüífero) exigirem um controle específico e/ou condução do fluxo de água subterrânea até o material reativo ou dentro da zona reativa.

Se a velocidade de fluxo da água subterrânea for lenta, deve ser previsto sempre um tempo de tratamento na grandeza de *anos, de preferência décadas*. Isso também significa que uma barreira reativa deverá funcionar confiavelmente *durante um período bastante longo*, para evitar influências externas o que geralmente acarreta em custos adicionais.

Como o efeito de limpeza das paredes atravessadas se refere principalmente à água subterrânea *a jusante*, estas podem ser consideradas em geral como *medidas de contenção* hidráulica, mesmo que nos sistemas de parede ocorra (ou possa ocorrer) uma degradação de poluentes. A operação de paredes de limpeza a longo prazo, sua manutenção e conservação a longo prazo, assim como o controle de funcionamento exigem, portanto, com o *término da remediação*, ou seja, *após a construção* da instalação no subsolo, um *cuidado posterior*. Este é idêntico ao tempo de operação que dura muitos anos ou décadas.

Materiais reativos já utilizados e potencialmente utilizáveis para o tratamento de solventes clorados nas paredes de limpeza com informação do respectivo estado de desenvolvimento constam na tabela 12-1 .

*Tabela 12-1:* Materiais reativos já utilizados e potencialmente utilizáveis para o tratamento de solventes clorados em barreiras reativas com informação do respectivo estado de desenvolvimento.

| Contaminação | Material reativo | Processo / efeito | Situação de desenvolvimento |
|---|---|---|---|
| **Solventes clorados** | ferro | desalogenação redutiva abiótica | comercial, campo, piloto, laboratório |
| | mistura de ferro/ alumínio | desalogenação redutiva abiótica | laboratório |
| **DCM, fenóis clorados** | mistura de ferro/ paládio | desalogenação redutiva abiótica | laboratório |
| **também PCB, DCM, fenóis clorados** | mistura de ferro/ paládio/ alumínio | desalogenação redutiva abiótica | laboratório |
| | mistura de ferro/ pirita | desalogenação redutiva abiótica | laboratório |
| **especialmente PCE** | ferro(II)porfirina | degradação | laboratório |
| | ditionito | degradação | laboratório |
| | carvão ativado | sorção | laboratório, piloto |
| **especialmente PCA, TCA** | zeólita | sorção | laboratório |
| **especialmente PCE** | silicatos modificados | sorção | laboratório |
| **especialmente TCE, tetracloreto de carbono** | organobentonita | sorção | laboratório |
| **especialmente TCE** | microorganismos | degradação microbiana | campo, laboratório |
| | ferro + bactérias metanotróficas | degradação microbiana abiótica, desalogenação redutiva abiótica + degradação microbiana | laboratório |
| **especialmente TCE** | zeólita + bactérias metanotróficas | sorção + degradação microbiana | laboratório |

#### *12.2.2.2 Conhecimentos básicos necessários*

A instalação de uma barreira ou zona de limpeza é realizada em um ambiente *complexo* (ou seja, o subsolo com as suas características locais específicas geológicas, hidrogeológicas e geoquímicas). Ela deverá funcionar perfeitamente por *muito tempo, sem intervenção* externa. Sua instalação exige portanto amplos conhecimentos na área técnico-científica, assim como na área jurídica e determinadas experiências em várias disciplinas e áreas:

- Planejamento e construção: técnica de engenharia, processos especiais de construções subterrâneas.
- Posicionamento e dimensionamento: geologia, hidrogeologia, hidráulica, geoquímica (conhecimentos do subsolo e do comportamento de fluxo da água subterrânea, a bioquímica da água do solo, distribuição dos poluentes).
- Materiais reativos e processos de decomposição, ou seja, identificação e pré-teste de materiais reativos, assim como os conhecimentos sobre a decomposição dos poluentes nos materiais reativos (processos abióticos e bióticos) como condição para o dimensionamento correto da barreira e prognóstico de seu desempenho a longo prazo, interação entre material reativo/ substâncias da água subterrânea como condição para o prognóstivo da estabilidade a longo prazo: química, geoquímica e biologia.
- Questões jurídicas referentes ao desvio do fluxo de água subterrânea, a introdução de material reativo na água subterrânea, eliminação de material após a suspensão dos serviços, construção de uma instalação: legislação das águas, legislação de proteção do solo, código da construção civil.

Fica claro que o funcionamento correto de uma barreira reativa, que deverá ser garantido por um longo período sem intervenções adicionais externas, depende decisivamente da avaliação e aplicação concomitante de diversos conhecimentos interdisciplinares (gerais, e também típicos do local) na fase de planejamento. Por exemplo, uma parede de limpeza não pode ser simplesmente deslocada ou ampliada, se ela não tiver sido posicionada corretamente no fluxo de água subterrânea ou não abranger este corretamente e, portanto, água contaminada passar ao lado, devido a erros no planejamento. Isso se refere especialmente às áreas parciais das disciplinas engenharia, geologia, hidrogeologia, hidrologia, geoquímica, química de águas subterrâneas / química de água, química e biologia orgânica, inorgânica e física (“engenharia geo(bio)química “).

Conhecimentos (parciais) específicos do direito ambiental, mas também do código civil também são indispensáveis já no planejamento prévio.

#### *12.2.2.3 Situação de desenvolvimento técnico, limitações*

A técnica de barreiras reativas foi introduzida nos Estados Unidos no final dos anos oitenta e no início dos anos noventa. A aplicação de ferro elementar para a desalogenização de solventes clorados foi desenvolvida posteriormente, alcançando maturidade para aplicação em poucos anos, sendo implementada sucessivamente em projetos de campo piloto e em escala completa (full-scale). Todas as construções de barreiras reativas conhecidas até o momento foram construídas nos Estados Unidos e no oeste europeu (no oeste europeu especialmente na Grã Bretanha, na Dinamarca, na França e na Alemanha). O número total de todos os projetos de campo conhecido é de mundialmente aproximadamente 80-100 aplicações[100].

[100] Situação: final de 2003

Para aplicar os sistemas reativos com sucesso, estes dependem mais de determinados pressupostos e condições do que as medidas de bombeamento e tratamento. As principais condições prévias e exigências são:

- Acessibilidade de uma camada pouco permeável até uma profundidade de aproximadamente 25 m abaixo da superfície, na qual o sistema vertical possa ser incluído;
- Poucas variações da direção de fluxo da água subterrânea / do nível de água subterrânea;
- Com modelagens deve-se garantir que o fluxo não passe por baixo ou por cima de sistemas verticais;
- Considerando o espectro dos solventes clorados, deve-se garantir que todas as substâncias dos solventes clorados possam ser eliminadas até os valores de saída permitidos. Como componentes mais críticos consideramos cis-1,2-DCE e cloreto de vinila;
- No planejamento dos sistemas, devido à distribuição tridimensional geralmente irregular dos solventes clorados no aqüífero, as partes de aqüíferos com vias de migração predestinadas de solventes clorados deverão ser conhecidas (vias com carga máxima), para que o sistema possa ser devidamente dimensionado.
- A função a longo prazo do sistema reativo deverá ser garantida.
- A necessidade de espaço para a instalação do sistema deverá ser garantida.

No caso de barreiras reativas que já nos primeiros anos de funcionamento não apresentam o desempenho esperado, foram identificados os seguintes problemas:

- Os parâmetros de influência foram levantados incompletamente e/ou insuficientemente
- Modelagens incorretas ou insuficientes
- Realização incorreta da construção
- Ocorrências imprevistas com efeito direto ao regime de águas subterrâneas (aumento drástico do nível de água subterrânea devido a enchentes, etc.)

Algumas *limitações* das barreiras reativas incluem:

- Utilização do solo (é necessária uma área considerável para implantação);
- Tipo de contaminantes presentes na água subterrânea;
- Velocidade da água subterrânea (velocidades altas podem fazer com que o contaminante não tenha o tempo de residência adequado para ser tratado; enquanto que velocidades baixas podem causar uma sobrelevação na pluma se a parede de tratamento ou o portal são estreitos, fazendo com que o contaminante passe pelos lados ou por baixo do sistema implantado, por exemplo);
- Concentrações extremamente altas de contaminantes, que podem fazer com que o tratamento seja insuficiente;
- Prazo de remediação (tecnologias passivas geralmente resultam em períodos muito longos para se atingir os objetivos de remediação);
- Tamanho da pluma (se uma pluma tem uma área muito extensa ou migrou verticalmente além de 35 metros de profundidade, os custos tornam-se inviáveis para uso de barreiras reativas).

Para sitios com baixas condutividades hidráulicas, as barreiras reativas devem ser instaladas usando-se o sistema de trincheira e portal, que pode evitar os problemas de sobrelevação que causam o fluxo lateral ou por baixo da barreira.

#### *12.2.2.4 Ferro elementar ("tecnologia Fe(0)") para a desclorificação de solventes clorados*

As seguintes explicações sobre os procedimentos usando ferro elementar ("tecnologia Fe(0)") para a desclorificação de solventes clorados baseiam-se na fonte /58/.

É conhecido há muito tempo que a distribuição fina de metais não nobres, e, especialmente, as suas dispersões devido às superfícies fortemente ampliadas muitas vezes apresentam uma reatividade consideravelmente maior em reações metalico-orgânicas. Nos Estados Unidos já hoje a aplicação de ferro técnico elementar em barreiras reativas para a desclorificação redutiva de determinados solventes clorados é considerada uma técnica de remediação praticamente estabelecida. O fluxo através de barreiras reativas na Alemanha, devido a outras medidas e critérios de avaliação, ainda não são considerados técnicas estabelecidas de remediação, ou seja, também não em relação ao uso de ferro elementar para a desclorificação de PCE, TCE ou outros solventes clorados.

Resultados promissores na aplicação de nano-ferro e emulsões de ferro com injeção in-situ para a construção de zonas reativas indicam em boa concordância com resultados de testes laboratoriais uma reatividade aumentada na desclorificação de solventes clorados em relação a ferro técnico comum. Assim, foram observadas velocidades de reação drasticamente aumentadas em relação à monodesclorificação de TCE, que alcançou o volume da taxa de degradação das combinações ferro/paládio(-bimetal), assim como taxas consideravelmente mais altas na declorificação total de TCE para eteno: Além do produto final da desclorificação completa de TCE não foi possível observar – em comparação com as reações de desalogenização com granulados de ferro convencionais – produtos intermediários parcialmente desalogenizados. Possivelmente com o nano-ferro, a declorificação de solventes clorados voláteis persistentes será possível de forma tão efetiva que os metabólitos parcialmente desclorificados, e, em partes fortemente tóxicos, como, por exemplo, cis-DCE que ocorrem em paredes de ferro convencionais em altas concentrações, e conseqüentemente poderão causar problemas no fluxo de saída, também possam ser eliminados completamente em curto tempo.

O ferro finamente distribuído apresentou, nos testes piloto, uma redução de TCE de aprox. 90 %. Visto que estes agentes reativos em pouco tempo estarão completamente consumidos, ou seja, convertidos, podendo, portanto, perder o seu efeito, deve-se observar que a sua eficiência pode ser limitada em horas e dias. A injeção de partículas de ferro finamente distribuídas é, portanto, mais adequada a *uma remediação rápida do foco de contaminação,* ou, no mínimo, uma redução de concentrações muito altas de solventes clorados na fonte, do que para a contenção / remediação de a longo prazo de áreas contaminadas de grande extensão.

A expansão dessa técnica determina-se basicamente pelo fato de se os valores máximos de remediação e/ou a redução da contaminação poderão ser alcançados, especialmente na operação a longo prazo, de forma confiável, e para a maioria dos projetos. Só assim as barreiras reativas terão o potencial de obter a ampla aceitação, que no momento ainda não está sendo concedida. É de máxima importância fornecer aos planejadores, às autoridades e aos responsáveis pela remediação, os instrumentos existentes para o cálculo de eficiência de forma padronizada e adequada na prática. Além disso, devem ser detalhados os instrumentos de previsão disponíveis para os serviços a longo prazo, tornando-os aplicáveis para a prática geral de remediação de áreas contaminadas.

O que acontece no reator do sistema da barreira reativa com Ferro zero-valente:

- No contato dos solventes clorados voláteis com a superfície do ferro ocorre uma reação redox, na qual o ferro oxida e os solventes clorados voláteis são reduzidos.
- Com a introdução de elétrons, os íons cloretos são separados dos solventes clorados voláteis passando para a solução.
- A degradação é abiótica e ocorre diretamente na superfície do ferro.

A seguinte equação representa o processo da desalogenação redutiva que consiste em uma sorção de solventes clorados voláteis e uma posterior desalogenação redutiva escalonada geralmente completa de solventes clorados voláteis:

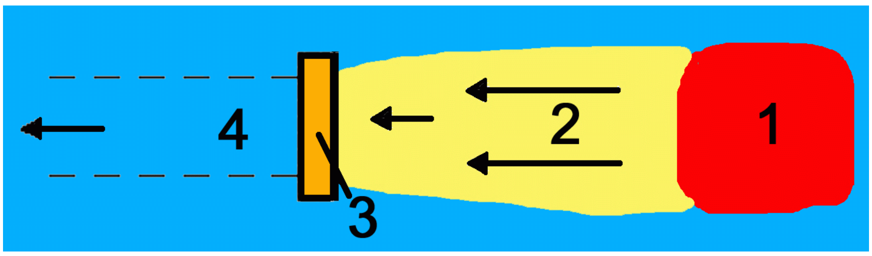
$$2\,Fe^{0} + 3\,H_2O + X\text{-}Cl \Leftrightarrow 2\,Fe^{2+} + 3\,OH^{-} + H_2 + X\text{-}H + Cl^{-}$$

### 12.2.3 *Exemplos para sistemas reativos*

#### *12.2.3.1 Barreiras reativas (PRB's – Permeable Reactive Barriers, "Reactive Walls", Barreiras Reativas Permeáveis*

Com técnicas convencionais de construção subterrânea, são construídos sistemas de paredes para materiais reativos ou materiais de adsorção perpendicularmente à direção do fluxo da água subterrânea no aqüífero. Nas PRBs[101], a água subterrânea contaminada passa através dessa parede reativa introduzida no solo (veja figura 22). Com as PRBs a água subterrânea deverá ser limpa passivamente e no local. Ao contrário do processo de bombeamento e tratamento esse processo não exige técnica de instalação cara e não há custos de energia.

*Figura 22: Barreira reativa permeável; 1: Foco de contaminação; 2: Pluma de contaminação; 3: Barreira reativa permeável; 4: Água subterrânea descontaminada.*

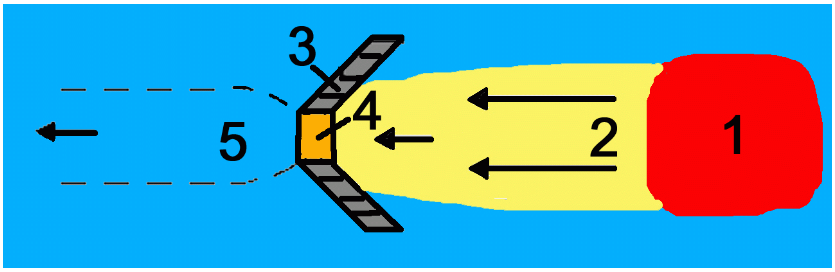



[101] Barreiras reativas (PRB's – Permeable Reactive Barriers, "Reactive Walls", Barreiras Reativas Permeáveis, vollflächig durchströmte Reinigungswände ("continuous reactive barriers", CRB)

#### 12.2.3.2 Trincheira e Portal ("Funnel and Gate")

No processo trincheira e portal, a água subterrânea contaminada com poluentes é primeiramente captada por um elemento de vedação vertical e passa por um "portal" preenchido com material reativo (veja figura 23).

*Figura 23: Trincheira e Portal; 1: Foco de contaminação; 2: Pluma de contaminação; 3: Parede confinante (funil); 4: Portal (gate); 5: Água subterrânea descontaminada.*

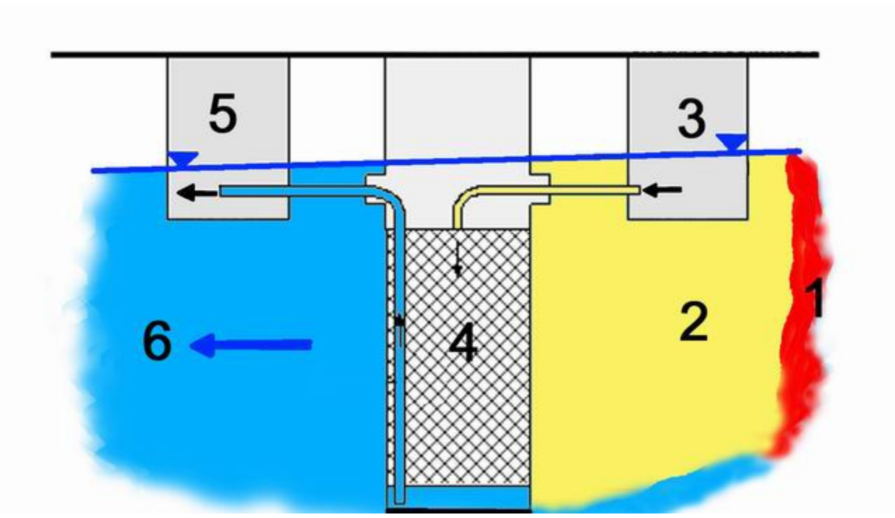



#### 12.2.3.3 Trincheira e reator

Analogamente ao processo de trincheira e portal, é usado, para o princípio de trincheira e reator, ao invés do portal, um reator (veja figura 24). Se esse reator for construído em uma instalação subterrânea, todo o sistema pode ser operado passivamente. No uso de reatores instaladas sobre a superfície, será necessário o uso de bombas, de forma que o caráter passivo do sistema não é mais cumprido.

Como materiais reativos tem à disposição hoje primeramente o ferro zero-valente em forma de granulato de ferro e esponja de ferro, assim como carvão ativado. Além disso, foram iniciados desenvolvimentos com resinas de adsorção e resinas beneficiadas, por exemplo, resinas dotadas de paládio.

*Figura 24: Funnel and reactor; 1: Foco de contaminação; 2: Pluma de contaminação; 3: Coletor; 4: Reator (por exemplo, com ferro zero-valente); 5: Distribuidor; 6: Água subterrânea descontaminada.*



### 12.2.4 *Atenuação natural (NA) / Atenuação natural monitorada (MNA)*

As presentes explicações baseiam-se em partes na fonte /60/ e são complementadas por outras informações. Baseado na OSWER Directive 9200.4-17P da US EPA /59/ são definidos como processos de atenuação natural (abreviação em inglês "NA") diferentes processos físicos, químicos e biológicos que têm efeito sem a interferência humana e que em determinadas condições poder levar a uma redução de massa, toxicidade, mobilidade, volume e concentração de poluentes no solo e na água subterrânea. Desses processos fazem parte:

- Degradação biológica (mineralização, humificação, degradação co-metabólica)
- Precipitação
- Decomposição físico-química (por exemplo, decomposição radioativa, oxidação em ferro)
- Sorção (por exemplo adsorção, absorção)
- Diluição (dispersão, difusão)
- Evaporação (evaporação, sublimação)

Os processos de NA podem provocar, entre outros, a definição, destruição ou transformação de contaminantes. A NA pode ser aproveitada na remediação do solo, colocando esta em movimento ou acelerando-a ("Enhanced Natural Attenuation", ENA, veja item 12.2.5) ou observando processos que já estão ocorrendo ("Monitored Natural Attenuation", MNA).

Para o levantamento dos dados necessários, sugere-se um procedimento em etapas:

<u>1ª etapa: Caracterização da situação local</u>

A) Esclarecimento da situação local geológica e hidráulica
B) Levantamento da distribuição de contaminantes
C) Determinação das áreas de contaminação e dos receptores
D) Indicação de possíveis vias de exposição

<u>2ª etapa: Levantamento dos processos que determinam o estado da pluma (estado real)</u>

A) Determinação da distribuição das concentrações de contaminantes ao longo do fluxo
B) Determinação do fator de retenção $R_f$
C) Determinação da retardação R
D) Prova qualitativa de reações redox e determinação do potencial de degradação $P_{total}$

<u>3ª etapa: Observação da pluma registrando:</u>

A) O desenvolvimento temporal e espacial de concentrações de contaminantes
B) O desenvolvimento temporal do potencial de degradação e das taxas de degradação:
   – Taxa de degradação total k
   – Taxa de degradação biológica [lambda]

<u>4ª etapa: Avaliação do comportamento de pluma de poluentes e estimativa de risco conclusiva</u>

Importantes elementos das etapas 1 a 4 são, além da modelagem de água subterrânea, os modelos de transporte e reação (veja item 5.7) que têm por objetivo a retratação dos processos que ocorrerem na “Atenuação natural“, como, por exemplo, biodegradação, sorção, advecção e dispersão. Modelos de transporte reativos consideram o fluxo e o transporte de materiais, espécies reativas, troca entre fases e reações microbiológicas, catalíticas e abióticas.

Resumidamente deverão ser registrados os seguintes parâmetros (veja tabém item 12.3.2.2):

- Hidrogeologia, hidráulica de água subterrânea, etc.:
  - Seqüência de camadas
  - Profundidade do nível piezométrico
  - Direção do fluxo
  - Capacidade do aqüífero
    (eventualmente diversas camadas que conduzem águas subterrâneas com diversos $k_f$)
  - Gradiente hidráulico- índices adicionais de permeabilidade
  - Porosidade
  - Outras propriedades do aqüífero
- Caracterização e limitação da contaminação (fonte e faixa)
- Índices do solo e índices do contaminante
- Química da água subterrânea entre outros:
  - Condutibilidade
  - Valor Ph
  - Potencial redox
  - Teor de oxigênio
  - Temperatura
- Além disso:
  - Dureza do carbonato
  - Carbonato de hidrogênio (capacidade de acidez pH 4,2)
- Determinação de oxidantes dissolvidos
  - Oxigênio, Nitrato, Sulfato
- Possíveis produtos de degradação para reconhecimento e quantificação estimada das reações de degradação, etc.
- Parâmetros:
  - $CO_2$ total
  - $Mn^{2+}$
  - $N_2$
  - $NH_4^{2+}$
  - $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$
  - $S^{2-}$
  - $CH_4$ – DOC
  - eventualmente $H_2$ e metabólitos

A realização da MNA é o resultado de uma avaliação individual, que pode ser regulada apenas de forma bastante limitada por processos padronizados. Os parâmetros chave decisivos são a situação de risco (em relação a bens a proteger concretos), os grupos de contaminantes (mobilidade, toxicidade, degradabilidade) e as situações no local (por exemplo, hidrogeologia, hidroquímica, uso atual e planejado). A decisão de se realizar a MNA em um determinado local deverá ser preparada com o processamento de dados conhecidos ou possivelmente dados levantados adicionalmente. Esse processamento ou apresentação dos fatos deverá ser realizado em comum acordo entre o responsável e pela autoridade competente, orientando-se em critérios de decisão pré-definidos (veja capítulo 8 e 9). Para tanto, deve-se verificar, se:

- Há riscos para outros bens a proteger
- A duração prevista para a MNA é aceitável
- A carga de contaminantes está sendo reduzida a longo prazo
- Ocorre uma expansão espacial da pluma de contaminantes
- A MNA é um método mais moderado em relação às medidas de remediação
- Uma remediação da fonte de contaminação é possível com meios mais razoáveis.

A apresentação destes critérios de decisão permite aos participantes a avaliação de processos que reduzem contaminantes no local e a tomada de uma decisão compreensível da realização da MNA. A MNA pode, em princípio, ser uma alternativa, na maioria dos casos, porém, será considerada um complemento às medidas de remediação. A decisão da realização da MNA deverá ser realizada em fases. O resultado destas análises deverá ser incluído no plano da MNA. Este contém, além da apresentação dos critérios de decisão ainda dados sobre o futuro monitoramento de processos NA. Se o desenvolvimento da contaminação divergir da previsão, deverá existir um cenário para o caso de reincidência.

Com base nos critérios que seguem deve-se verificar, na tomada de decisão, se, e, em quais condições, a NA pode ser considerada nos termos de prevenção contra perigos.

1. <u>Perigo para outros bens a proteger</u>

   Da contaminação de água subterrânea não podem partir perigos para outros bens a proteger, que não possam ser eliminados com medidas simples (por exemplo, medidas de proteção e contenção).

2. <u>Duração</u>

   Processos NA podem ser considerados se for aceitável que uma contaminação de águas subterrâneas existente permaneça por um período prognosticado e previsível. Um período geral, conforme o entendimento dos autores, não pode atualmente ser definido. O período aceitável depende, por exemplo, dos objetivos econômicos da água subterrânea (veja Cap. 4.2), da decisão a ser tomada pela autoridade competente, dependendo do caso, e, também, dos interesses econômicos do proprietário do terreno.

3. <u>Redução contínua da carga</u>

   O efeito dos processos NA deverá provocar uma redução constante da carga de todos os contaminantes, inclusive os metabólitos tóxicos e persistentes para que possa ser considerada uma proteção contra os riscos, independente de medidas de remediação adicionais (veja critério 6 "Remediação da fonte de poluentes"). Esse critério exclui os processos não-destrutivos como, por exemplo, diluição, quando se trata da aceitação da MNA.

4. Expansão espacial da pluma de contaminação

   Para que a contaminação da água subterrânea não aumente, é necessário que a pluma de contaminação não se expanda. Ela deverá, portanto, estar dentro das variações naturais das condições de fluxo (velocidade e direção de fluxo), como também das condições de reação (alimentação de nutrientes, atividade de degradação biológica, etc.) e ser no mínimo "quase estacionária".

   Esse critério e o critério de carga anterior (critério 3) são o núcleo da observação referente ao processo. Na combinação, ambos critérios limitam a emissão.

5. Meio mais moderado

   A MNA pode ser considerada um meio mais moderado em relação às medidas de remediação. Isso exige um teste de viabilidade de medidas de remediação incluindo também a MNA. Se uma medida de remediação for razoável, esta deverá ser sempre preferida.

6. Remediação da fonte de poluentes

   Para evitar uma migração de poluentes na água subterrânea, é geralmente necessário remediar a fonte primária da contaminação, se isso for possível com medidas razoáveis. Com isso o período da existência da pluma de contaminantes pode ser reduzido.

#### 12.2.5 *Atenuação natural incrementada (ENA)*

Conforme /61/ a atenuação natural incrementada (**E**nhanced **N**atural **A**ttenuation - ENA) significa a estimulação, iniciação ou o apoio de processos naturais com o transporte de substâncias no subsolo usando os espaços de reação naturais. ENA é um processo de remediação *in-situ* no qual os processos NA podem ser apoiados no solo.

Importante para a avaliação de processos de atenuação natural, é o tipo da fonte de contaminantes e os mecanismos de migração. Por exemplo, as fases livres de contaminantes existentes (NAPLs) na área saturada de água provocam, em muitos locais, transportes maiores e mais demorados de poluentes (cargas e poluentes) na a água subterrânea, em comparação com contaminantes dissolvidos. A condição básica para a avaliação da Monitored Natural Attenuation ou de processos de remediação técnicos é, portanto, a identificação e descrição da fonte, especialmente das zonas com fase residual ou livre (veja item 12.1!), assim como informações sobre a sua origem (quantidade, período, etc.). Somente o levantamento de plumas de contaminação de poluentes dissolvidos não é suficiente para a avaliação de MNA.

Se, no âmbito da investigação preliminar, for constatado previamente que a ENA pode ser considerada como medida em potencial deve-se realizar uma avaliação prévia durante a investigação preliminar, até que ponto processo NA são importantes em cada caso, para considerar as informações na investigação detalhada. Antes de um levantamento mais detalhado da localização, deverão ser esclarecidas e definidas sempre as seguintes condições:

- Exigências para a investigação detalhada do local (fonte, pluma, hidrogeologia, hidrogeoquímica, hidráulica de água subterrânea, veja item 12.2.4!)
- Concepções e métodos de investigação e sistemática de avalição
- Exigências de comprovação na eficiência dos processos NA (veja item 12.2.4!)
- Metas de qualidade e remediação para a fonte e a pluma (por exemplo, valores de meta para os pontos de medição e um determinado tempo)
- Exigências para um modelo de prognóstico, as condições a serem consideradas adicionalmente, e os princípios de *worst case* para uma modelagem (por exemplo, aqüífero virtual)
- Exigências para um programa de monitoramento concreto (tipo de investigações, pontos de medição).

## *12.3 Processos de remediação – processos ativos, processos de remediação in-situ*

Como processos de remediação *in-situ* são considerados os processos com ajuda dos quais as substâncias de risco existentes no solo são tratadas sem movimentar as massas de solo de forma física, química ou biológica, para remover estas do solo, neutralizá-las e evitar a sua expansão.

### 12.3.1 *Processos de remediação para a zona de solo insaturada*

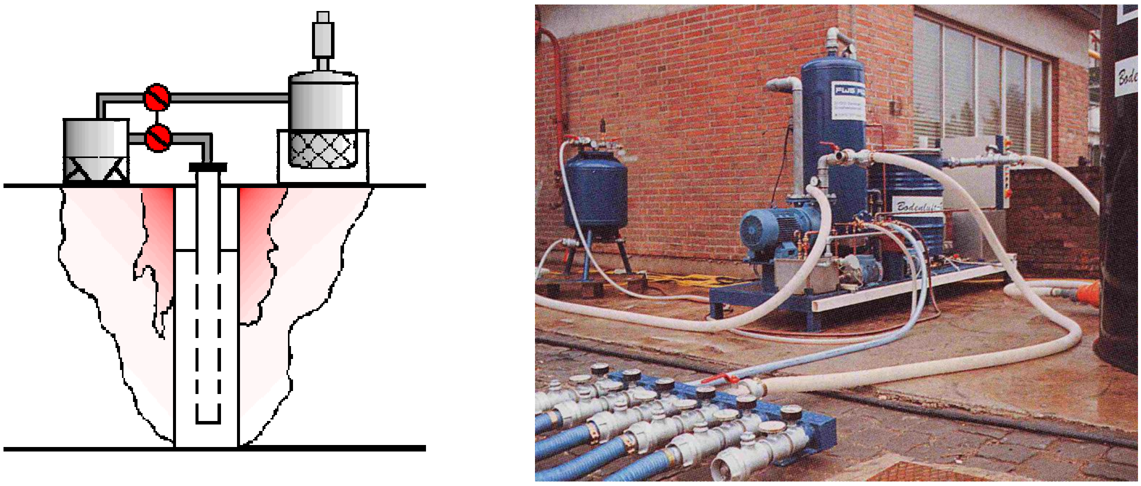
#### *12.3.1.1 Extração convencional de vapor de solo com compressores radiais e bioventing*

As seguintes explicações baseiam-se nas fontes /45/, /62/ e /65/ complementando estas com outras informações.

Quando se usa o método de extração de vapores do solo[102] (veja figura 25) os poluentes voláteis são eliminados do solo aplicando-se um vácuo, e extraindo o ar. Se o poluente estiver no solo não somente na fase gasosa, mas também na fase líquida, a extração interfere no equilíbrio das fases, gerando uma formação corrente da fase gasosa na zona saturada. O vapor de solo contaminado é tratado após a extração. Para isso há especialmente os processos de adsorção (carvão ativado).

[102] “Procedimento pneumático“

*Figura 25: Apresentação esquemática dos componentes da instalação de extração de vapor do solo (poço de vapor do solo, separador de água, compressor radial e filtro de carvão ativado) e foto para aplicação.*



Uma condição indispensável para o planejamento de remediações de vapor do solo e a interpretação correta dos dados obtidos na remediação, é o conhecimento dos processos de trocas de fases e migração dos solventes clorados no solo. Como conseqüência da alta pressão de vapor dos solventes clorados, forma-se, na zona insaturada, em torno da fase líquida, um corpo de gases de solventes clorados voláteis. A formação do corpo da fase gasosa de solventes clorados é determinada basicamente com os seguintes processos:

- Troca de substâncias da fase livre e adsorvida de solventes clorados para a fase de vapor
- Troca de substâncias dos solventes clorados dissolvidos na na água subterrânea para a fase de vapor
- Expansão da fase gasosa de solventes clorados por difusão

O princípio da remediação de vapor do solo baseia-se na geração local de um vácuo no espaço dos poros da zona insaturada. De acordo com os gradientes de pressão, são gerados fluxos de gás direcionados ao sistema da geração de vácuo. Conforme a alocação das peças da instalação e da vazão de ar, o campo de pressão de ar pode ser controlado conforme a diferença máxima da pressão, sua expensão espacial e a direção dos gradientes de pressão do vapor do solo. Como conseqüência do fluxo de gás induzido, as substâncias voláteis do solo migram para o sistema de extração. Com o fluxo de ar, o vapor do solo carregado de solventes clorados é retirado dos poros, assim entram constantemente vapores do solo sem ou com poucos solventes clorados na área de remediação. A lavagem da zona de contaminação com “ar fresco” provoca, com a alteração das condições de equilíbrio, uma “evaporação forçada”. Para a recuperação do equilíbrio, é, portanto, constantemente formado gás da fase líquida de solventes clorados.

Os sistemas de extração consistem dos dois componentes: filtro e gerador de vácuo. Como filtro podem ser usados filtros verticais e horizontais, considerando as particularidades no local. Como geradores de vácuo podem ser usados ventiladores, no caso de solos muito permeáveis; no caso de solos de média permeabilidade, compressores radiais; e no caso de solos pouco permeáveis, bombas de vácuo (em areias finas muito siltosas as pressões diferenciais obtidas com bombas a vácuo podem alcançar 0,25 bar a níveis de extração de aproximadamente 8 m). Nos projetos de remediação realizados, o alcance dos respectivos níveis de extração variam entre 1 m em argilas e 200 m em solo muito permeável, para quantidades de bombeamento de ar de 10 - 2.000 m³/h.

<u>Experiências com substâncias individuais de solventes clorados</u>

Devido à grande quantidade de projetos de remediação de vapor do solo em contaminações com solventes clorados já existem amplas experiências sobre a aplicabilidade do método com este tipo de contaminantes. Naturalmente, somente as “substâncias de alta volatilidade”, ou seja, substâncias de alta pressão de vapor, têm as condições para uma remediação bem sucedida de vapor do solo. As experiências dos projetos de remediação em relação às substâncias constam em tabela 12-3 . Assim, conforme as experiências obtidas em relação à adequação para a remediação de vapor do solo é realizada uma classificação das substâncias individuais de solventes clorados em “bom-ótimo”, “médio” e “ruim”. Da avaliação da pressão do vapor (a 20℃) na tabela 12-3 resulta a classificação representada na tabela 12-2.

*Tabela 12-2: Lista para a aplicabilidade da remediação do vapor do solo dependendo da pressão de vapor específica da substância* /65/.

| **Substância** | **Proteção do vapor em Pa** |
|---|---|
| Boa e muito boa remediabilidade | > 1.500 |
| Média remediabilidade | > 50 |
| Remediabilidade ruim / não remediável | < 50 |

*Tabela 12-3: Lista da aplicabilidade de substâncias individuais de solventes clorados voláteis para a remediação de vapor do solo, para complementar e para o caso de existirem diversos grupos de poluentes são mencionados também os hidrocarbonetos clorados de baixa volatilidade* /65/.

| **Boa / muito boa remediabilidade** | **Média remediabilidade** |
|---|---|
| • Diclorometano | • 1,1,2,2-Tetracloroetano |
| • Triclorometano | • Pentacloroetano |
| • Tetraclorometano | • Hexacloroetano |
| • Cloroetano | • 1.4-Dicloro-2-buteno |
| • 1,2-Dicloroetano | • Hexaclorobutadieno |
| • 1,1,1-Tricloroetano | • Clorobenzol |
| • 2-Cloropropano | • 1.2-Diclorobenzol |
| • 1,2-Dicloropropano | • 1.3-Diclorobenzol |
| • 1-Clorobutano | • 1.4-Diclorobenzol |
| • Dibromometano | • Diclorofenóis |
| • Tribromometano | |
| • Bromoclorometano | **Remediabilidade ruim / não remediável** |
| • Bromodiclorometano | • Hexaclorociclohexano |
| • Triclorofluormetano | • 1,2,3-Triclorobenzol |
| • Dicloretofluormetano | • 1,2,4-Triclorobenzol |
| • Tetracloretofluoretano | • 1,2,3,4-Tetraclorobenzol |
| • Triclorotrifluoroetano | • Pentaclorobenzol |
| • Epiclorohidrina* | • Hexaclorobenzol |
| • Cloreto de vinila | • Triclorofenóis |
| • 1,1-Dicloroeteno | • Pentaclorofenóis |
| • cis-1,2-Dicloroeteno | • PCB** |
| • Trans-1,2-Dicloroeteno | • DDT*** |
| • Tricloroeteno | |
| • Tetracloroeteno | |
| • 3-Cloropropeno | |
| • 3,4-Dicloro-1-buteno | |

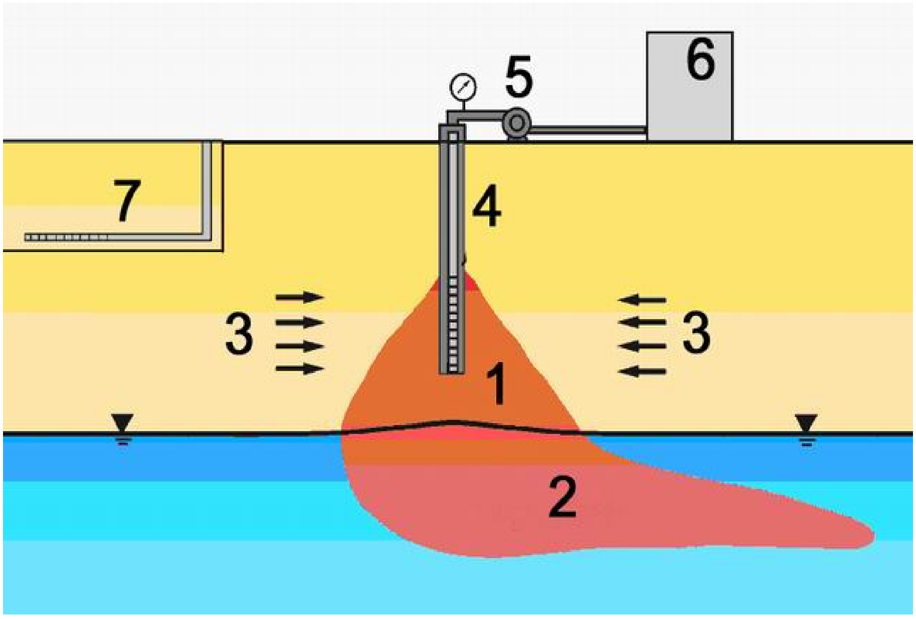
** 1-Cloro-2,3-Epóxipropano (Cloridrina); ** Bifenil policlorado; *** Dicloro-Difenil-Tricloroetano*

O tetracloroeteno (Per), que é encontrado em uma grande quantidade de contaminações, está no final da categoria dos compostos bem e muito bem remediáveis. Na categoria inferior das substâncias ainda classificadas como de média remediabilidade, constam o hexacloroetano, dentre os alcanos clorados e diclorobenzol nos aromáticos clorados. Dos fenóis clorados, o

diclorofenol ainda é considerado de média remediabilidade, ao contrário do triclorofenol. Importante para as decisões sobre a remediação é o fato de que os alcenos clorados dominantes (tetracloroeteno, tricloroeteno) possuem boas, até excelentes condições, para a remediação de vapor do solo. Em relação aos compostos de remediabilidade média, pode se partir de uma remediabilidade básica, no entanto, deverão ser planejados períodos longos de remediação. Para as substâncias definidas como “compostos de volatilidade média” deve-se portanto constatar que os pontos de ebulição máximos das substâncias consideradas de remediabilidade média, está a 210℃. Assim, muitas substâncias consideradas “de baixa volatilidade” no sentido clássico podem ser remediadas com extração de vapor do solo.

O único processo in-situ microbiano disponível para o tratamento do solo insaturado com métodos biotecnológicos é o bioventing (veja figura 26). Aqui se trata principalmente de uma extração de vapor de solo. A diferença de pressão provoca a entrada de ar atmosférico no solo, fornecendo a alimentação de oxigênio necessária para a degradação aeróbica de poluentes. Como alternativa, pode também ser injetado ar atmosférico. A introdução de sais nutrientes com a percolação de soluções salinas ou uma infiltração com drenagens horizontais pode ser necessária. Em alguns casos só é necessária a adição de sais de nitrogênio.

*Figura 26: Bioventing: Injeção / extração de ar através da zona-não-saturada e franja capilar (fonte/solo), promove a biodegradação in situ; 1: Foco de contaminação; 2: Pluma; 3: Fluxo do vapor do solo; 4: Poço de extração; 5: Bomba; 6: Tratamento do vapor do solo; 7: Poço de extração lateral e/ou drenagem.* /65/.



**Medidas de apoio**

Para melhorar a eficiência de processos pneumáticos, assim como para a ampliação do espectro de aplicação, são descritos, entre outros, os seguintes processos, que na prática são usados muito raramente:

**Aplicação de energia térmica** (veja itens 12.3.1.3, 12.3.1.4 e 12.3.1.5)

Processos pneumáticos podem inserir, com medidas adicionais, energia para aumentar a pressão do vapor. Isso pode ser realizado da seguinte forma:

- Injeção de ar quente/vapor (tecnologia como SVE, injeção adicional; thermally enhanced soil vapor[103] extraction)
- Uso de microondas
- Uso de ondas de rádio

Esses processos estão ainda parcialmente em estágio de teste. Eles exigem uma grande quantidade de energia e são bastante caros.

**Introdução de energia mecânica (processo geoshock)** (veja item 12.3.1.7)

O processo geoshock baseia-se na aplicação de energia mecânica e a mobilização de contaminantes causada por esta.

**Descompactação com injeção de ar comprimido** (veja item 12.3.1.3)

Se o solo for muito compactado pode ser usada a injeção de ar comprimido para descompactação e criação de um sistema de poros secundários permeável (USEPA, 1992). O processo foi até o momento pouco usado. Deve-se observar efeitos negativos não intencionados, por exemplo, deslocamento lateral da carga. Esse processo também pode apresentar efeitos não intencionados nas propriedades mecânicas do solo.

#### *12.3.1.2 Extração do vapor de solo com WRVP ou de DSV no caso de solos pouco permeáveis*

Extração de vapor de solo com bombas a vácuo de anel líquido (WRVP) ou de compactadores rotativos de deslocamento (DSV) podem ser usados em solos de baixa permeabilidade (por exemplo, nos solos lateríticos como no Brasil).

#### *12.3.1.3 A extração de vapor de solo com apoio térmico (TUBA) com injeção de vapor (ar)*

A remediação in-situ de aqüíferos com solventes clorados em fase livre, ou em saturação residual, pode ser um problema para os processos convencionais de bombeamento e tratamento, devido a baixa hidrosolubilidade das substâncias, provocando longos períodos remediação e altos custos.

A injeção de vapor e ar para o apoio térmico da extração de vapor do solo provoca a transferência acelerada de poluentes orgânicos líquidos e de baixa a média volatilidade da fase liquida para a fase gasosa. O vapor do solo extraído, carregado de contaminantes, é descontaminado em instalações de limpeza convencionais (por exemplo instalação de stripper, combustão catalítica). Uma remediação de águas subterrâneas é via de regra realizada paralelamente.

---

[103] p.ex. projeto TUBA da Alemanha veja item 12.3.1.3

A injeção de uma mistura de vapor de água e ar no aqüífero representa uma ampliação do processo TUBA (veja fonte /66/ e /67/) para a zona saturada de água, especialmente também na franja capilar. Com a entrada de calor do vapor, o poluente evapora, e é transportado com o gás carreador (ar) da água subterrânea até os poços de extração de vapor acima do aqüífero. Esse processo pode ser realizado muito bem para DNAPL's (por exemplo, solventes clorados) uma vez que a migração vertical dentro do aquifero dos contaminantes pode ser evitada com o controle adequado do fluxo de ar injetado.

Áreas de aplicação são:

- Solo: zona insaturada
- Material: solo (cascalho até areia fina), rochas de boa permeabilidade
- Grupos de contaminantes: além de solventes clorados também compostos de poluentes de substâncias orgânicas de baixa e média volatilidade

#### *12.3.1.4 Processos térmicos com fontes de calor fixas (por exemplo, processo THERIS)*

Nas áreas de baixa permeabilidade, composição heterogênea ou alta saturação de água (solos argilosos-siltosos, aterros, etc.), a extração de solo convencional ("fria") não é eficiente. Para a redução do tempo de remediação ou uma descontaminação homogênea de todo o solo nessas condições difíceis pode ser utilizado – se as áreas contaminadas não forem muito extensas – um processo de aquecimento por condução térmica, aquecimento por meio de fontes térmicas fixas (veja fonte /9/ e /66/[104] e /67/). Neste método o calor é fornecido por meio de poços de aço (poços térmicos) ou por uma manta térmica que cobre a superfície do solo (veja figura 27). A manta é usada onde a contaminação no solo for rasa, enquanto os poços de aço são usados para as contaminações mais profundas. O tempo da descontaminação de solo e águas subterrâneas mediante processos térmicos depende de três principais fatores, que variam de área para área:

a) Tipos e quantidades dos compostos químicos presentes

b) Tamanho e profundidade da área contaminada

c) Tipo de solo e condições presentes

O aquecimento uniforme, que em todos os demais processos não pode ser garantido, é obtido especialmente com a otimização da alocação das lanças de aquecimento e sua geometria.

[104] veja também o site: http://www.bauerumweltgruppe.com/dt/gruppe/forschung/theris.htm

A extração de vapor de solo, operada paralelamente ao aquecimento de solo, pode evitar de forma confiável a difusão vertical dos vapores de poluentes que ocorrerem com o aquecimento em direção à zona saturada.

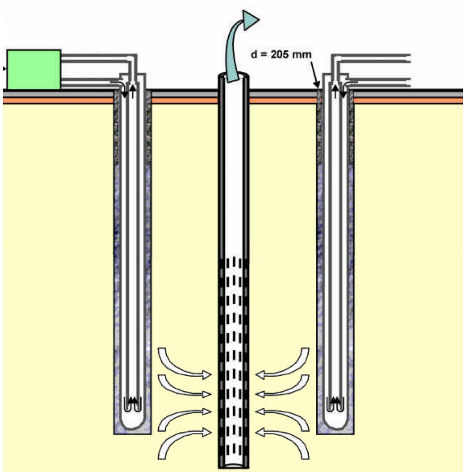



*Figura 27: Aquecimento por condução térmica: Ao contrário da injeção de vapor ou injeção de vapor e ar, que exige uma permeabilidade mínima do solo, uma matriz de solo não saturada pode ser aquecida com fontes de calor fixas a temperaturas muito acima de 100℃. Com evaporação da água capilar, os contaminantes das camadas siltosas e densas do solo podem migrar com uma extração de valor de solo convencional, operada paralelamente.*

#### *12.3.1.5 Processo térmico – "Radio Frequency Heating (RFH)"*

Aquecimento por radio freqüência - Radio Frequency Heating (RFH))

Em comparação com outros processos térmicos, o aquecimento por radio freqüência (RFH) é adequado devido ao fácil manuseio e a boa disponibilidade de energia elétrica.

Tipicamente, envolve a instalação de uma antena que emite ondas hertzianas (ondas de rádio). As ondas hertzianas aquecem o solo e evaporam os compostos químicos voláteis presentes.

A aplicação desse processo se dá especialmente em contaminações graves de pouca extensão. Há experiências com esse processo especialmente nos EUA.[105].

#### *12.3.1.6 Processo de lavagem – "Co-Solvent Flushing"*

Para as seguintes explicações do processo *Co-Solvent Flushing* é utilizada principalmente a fonte /69/.

Descrição: A lavagem do solo *in situ* consiste na extração dos contaminantes do solo fazendo passar água ou uma solução aquosa adequada através das camadas contaminadas, mediante um processo de injeção ou infiltração (veja figura 28). Os contaminantes são arrastados até à toalha freática, procedendo-se depois ao bombeamento da água subterrânea e respectivo tratamento.

Aplicabilidade: Pode ser usada para tratar VOCs, SVOCs, combustíveis e pesticidas, mas em geral, não apresenta uma relação custo-benefício tão favorável quanto outras técnicas, no tratamento destes contaminantes[106]. A adição de surfactantes compatíveis com as condições ambientais pode aumentar a solubilidade de alguns compostos orgânicos, mas existe a possibilidade da solução de lavagem provocar alterações fisico-químicas do solo. Esta

[105] veja o site http://www.environmental-expert.com/articles/article265/article265.htm

[106] esta tecnologias aplica-se especialmente aos contaminantes inorgânicos, incluindo contaminantes radioactivos

tecnologia oferece a possibilidade de recuperação de metais e consegue mobilizar uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos em solos de granulometria grosseira.

Limitações:

- Solos de baixa permeabilidade ou muito heterogêneos são difíceis de tratar.
- Os surfactantes adicionados podem aderir ao solo e reduzir a sua porosidade efetiva.
- As reações dos fluídos de lavagem com o solo podem reduzir a mobilidade dos contaminantes.
- A possibilidade de ocorrer arrastamento dos contaminantes para além da zona de captura e a introdução subsuperficial de surfactantes preocupa os legisladores. A tecnologia deve ser usada apenas quando os contaminantes e os fluídos de lavagem podem ser confinados e extraídos.
- O tratamento à superfície dos efluentes líquidos pode ter um peso determinante nos custos do processo.

Dados específicos:

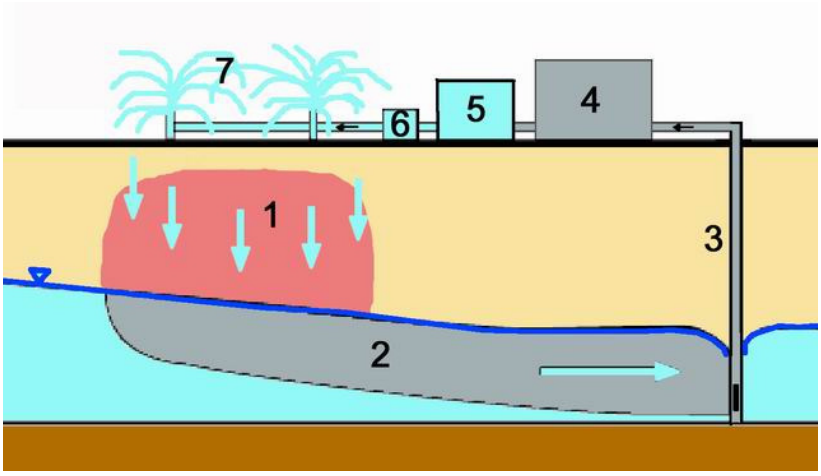
É necessária a realização de testes de tratamento que permitam determinar a viabilidade do processo de lavagem específico considerado.

Os parâmetros físicos e químicos do solo que devem ser determinados incluem: permeabilidade, estrutura, textura, porosidade, humidade, carbono orgânico total, capacidade de troca catiónica, pH e capacidade tampão.

As características dos contaminantes que devem ser determinadas incluem: concentração, solubilidade, coeficiente de partição, produtos de solubilidade, potencial de redução e constantes de estabilidade de complexos.

As características do solo e dos contaminantes determinam as soluções de lavagem adequadas, não só em termos de eficiência mas também de compatibilidade.

*Figura 28: Lavagem do solo in situ, “soil flushing”, lavagem com tensoativos: Injeção / lavagem e reinjeção (recarga artificial); 1: Foco de contaminação; 2: Pluma; 3: Poço de extração; 4: Filtro; 5: Aditivos; 6: Bomba; 7: Irrigação (infiltração).*



#### *12.3.1.7 Processo geoshock (em combinação com medida hidráulica)*

A eficiência, ou as taxas de eliminação, para processos pneumáticos são influenciadas (com o aumento da duração da remediação) pela cinemática do transporte de substâncias de fases imóveis (adsorção, fase diluída), assim como dos solos com baixa permeabilidade para as áreas com movimentação dos vapores do solo. Em diferentes medidas é realizada a tentativa de acelerar esses processos com a aplicação de energia mecânica no solo. No processo de geoshock, por exemplo, desenvolvido pela empresa Prantner Verfahrenstechnik GmbH[107] (Alemanha), isso é realizado com a indução de ondas elásticas por corpos oscilantes[108].

Em todos os processos, com a aplicação de energia mecânica no solo, pode haver fortes efeitos não intensionados para as propriedades mecânicas do solo. Assim podem ocorrer, por exemplo, recalques e deformações que podem causar, por exemplo, danos em construções próximas ou uma compactação do solo com redução de porosidade, especialmente do sistema de poros grossos.

### 12.3.2 *Processos de remediação para a zona de solo saturada*

As explicações e informações constantes aqui e nos itens 12.3.2.1 a 12.3.2.4 baseiam-se principalmente nas fontes /9/[109], /62/ e /63/ e foram complementadas conforme necessário.

#### *12.3.2.1 Medidas de proteção hidráulicas, bombeamento e tratamento*

O método "bombeamento e tratamento de águas subterrâneas" (inglês "*pump and treat"*) consiste em remover as águas contaminadas, por meio de poços de extração, para que elas sejam tratadas e redispostas. Trata-se, também, de um dos métodos mais antigos de remediação, e, embora recentemente tenha sido substituído ou utilizado em combinação com outros métodos de remediação, ainda é largamente usado para remediar águas subterrâneas contaminadas em todo o mundo. O método de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas também é bastante empregado para a contenção hidráulica de plumas de contaminação.

O princípio do método é a remoção de maior parte possível da água subterrânea contaminada, por meio da advecção, usando poços de extração e bombeando a água até a superfície para tratamento (veja figura 29). Consiste fundamentalmente em posicionar geográfica e estrategicamente um poço (ou série de poços) em uma pluma de contaminação, para extrair a água utilizando bombas e, posteriormente, tratar a água na superfície, mediante o emprego de sistemas que tipicamente empregam filtros, extração de compostos voláteis em torre de aeração (também conhecido como "air stripping") ou carvão ativado.

Em geral, uma medida de bombeamento e tratamento é complementada com medidas pneumáticas (o vapor extraído deve ser tratado).

Nas tecnologias de bombeamento e tratamento deve ser considerado que, em geral, será necessária uma redução de ferro e manganês[110]. Isso gera necessidades técnicas e despesas adicionais, de forma que os custos operacionais pra a eliminação de substâncias adicionais estão entre 0,5 e 1,9 R$/m$^3$.

---

[107] Prantner Verfahrenstechnik GmbH, Ferd.-Lassalle-Str. 46, 72770 Reutlingen, Alemanha

[108] veja *sites* : http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/mza16/isv0065.html, http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/, DVWK 98, 1991).

[109] veja seção 10000, Capítulo X - Investigação para remediação

[110] no caso de teores de ferro acima de 3 mg/l a eliminação do ferro é via de regra necessária para os seguintes processos: adsorção de carvão ativado, stripping, adsorção de resina e extração líquida-líquida

Infomações mais detalhadas a respeito do método pump and treat podem ser obtidas no "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", na seção 10000, Capítulo X - Investigação para remediação /9/.

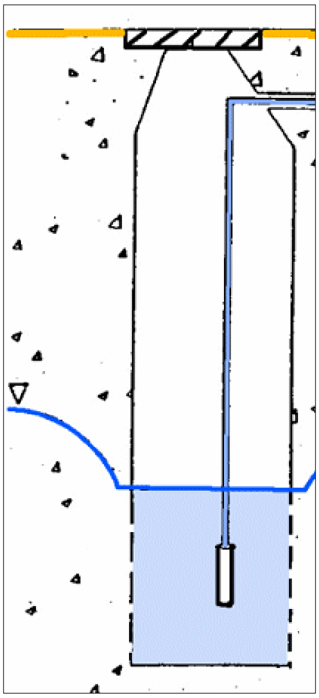


*Figura 29: Esquema do método de bombeamento e tratamento usado para a eliminação de solventes clorados. Com a retirada de água subterrânea com poços e drenagens é construído um cone de rebaixamento para o qual a água subterrânea contaminada migra para ser tratada após o bombeamento (instalação de stripper etc.).*

Após mais de 30 anos de experiência com remediação hidráulica, são conhecidos os fatores que limitam a aplicação do processo, especialmente o efeito de *tailing*, descrito no item 12.1: com o decorrer do período de remediação, a redução dos teores de solventes clorados na água bombeada nos poços de remediação é reduzida ou inexistente (abaixo da meta de remediação). Por isso, nesse caso há a necessidade de medidas para otimizar a remediação (veja capítulo 13), a verificação repetida da eficiência das medidas aplicadas (veja item 9.3!) ou o uso possivelmente necessário de processos que apóiam a remediação / a aplicação de medidas inovadoras (novos investimentos).

#### 12.3.2.2 Remediação microbiológica in-situ (em combinação com a medida hidráulica)

As seguintes explicações sobre a remediação microbiológica in-situ estão baseadas nas fontes /9/ e /70/.

A biorremediação consiste na transformação ou destruição de contaminantes orgânicos por decomposição biológica, pela ação de microrganismos de ocorrência natural no solo (bactérias, fungos e protozoários). Estes microrganismos são capazes de biodegradar poluentes tóxicos, para obtenção de energia (alimento), em substâncias como dióxido de carbono, água, sais minerais e gases (metano e sulfeto). Dentre os compostos biodegradáveis incluem-se os hidrocarbonetos derivados do petróleo, os preservantes de madeira (creosoto e pentaclorofenol), os *solventes halogenados* e as pesticidas. O contaminante funciona como fonte de carbono para os microrganismos, sendo necessário o fornecimento de nutrientes como nitrogênio e fósforo, bem como um agente oxidante, que funcione como receptor de elétrons, além de outros nutrientes específicos para cada contaminante. Os microorganismos estão presentes na natureza em todos os locais, nos solos, em águas subterrâneas, e nos oceanos, sendo parte integrante dos processos naturais de detoxificação.

A biorremediação compreende duas técnicas: bioestimulação e bioaumentação.

A bioestimulação é a técnica de biorremediação em que o crescimento dos microorganismos naturais, autóctones ou nativos da comunidade do local contaminado, é estimulado por práticas que incluem a introdução de: oxigênio, nutrientes, substâncias para correção do pH do meio e receptores de elétrons específicos para a degradação da contaminação. Os microorganismos autóctones ou nativos são aqueles pertencentes às espécies nativas de regiões biogeográficas, onde participam de funções reprodutivas, ciclo de nutrientes e fluxo de energia. Quanto maior a população de microrganismos que degradam o contaminante dentro da área de remediação, mais rápido e mais eficiente será o processo de biorremediação.

Processo de biorremediação

- Em condições ambientais propícias as bactérias crescem e se proliferam. A metabolização microbiana é a base para o crescimento.
- *Reações degradativas (catabólicas)* provocam, entre outras, a formação de energia de redução equivalente e componentes para a síntese de novas células.
- *Reações biosintéticas (anabólicas)* unem os componentes, consumindo energia e equivalentes de redução, formando novas células.
- Para que esse *metabolismo* possa ocorrer, é necessário que as seguintes substâncias sejam disponibilizadas na combinação adequada:
  - doadores de elétrons,
  - receptores de elétrons,
  - fontes de carbonetos,
  - fontes de energia,
  - água,
  - nutrientes.

Tipos de degradação

- Tipo I (metabolismo produtivo):
  Bactérias utilizam contaminantes como *substrato primário* (fonte para energia, carbonatos e doadores de elétrons). Os contaminantes são decompostos por enzimas específicas (bactérias crescem às custas de contaminantes). Geralmente ocorre uma *mineralização*.
- Tipo II (aplicação secundária do substrato):
  Se o substrato primário tiver uma concentração muito baixa: não há mais decomposição (crescimento / energia obtida não é suficiente). Se a energia obtida for muito pouca para garantir o crescimento e a manutenção, a população pode morrer (antes de uma redução significante de poluentes). Por isso é necessário para o crescimento das bactérias: a disponibilização de substrato primário concentrado em quantidade suficiente (denominação: substrato auxiliar)
- Tipo III (Co-metabolismo):
  Se na natureza não houver enzimas específicas para a decomposição de contaminantes, a degradação também poderá ocorrer mediante *co-metabolismo*. O substrato propriamente dito e o contaminante deverão apresentar "semelhanças". Enzimas catabólicas transformam contaminantes em uma reação altruísta (uma vez que o organismo transformador não obtém vantagens com essa reação, há a necessidade de um substrato primário para um crescimento). O co-metabolismo permite, via de regra, somente uma transformação, e não uma mineralização. Pode, no entanto, ser uma parte da reação de mineralização. O cometabolismo tem um papel importante na degradação de solventes clorados.
- Tipo IV (transformações radicais):
  Especialmente os fungos, mas também as bactérias, possuem enzimas que introduzem *reações radicais*, normalmente grupos hidroxila nos substratos. Os metabólitos formados podem ser degradados por outras bactérias mediante reações específicas de enzimas.

Entre os metabólitos podem ocorrer, em concentrações baixas, os denominados produtos 'dead-end' (ligações que não podem mais ser degradadas por organismos). A possibilidade de formação de metabólitos tóxicos não pode ser excluída em condições não propícias. Isso pode provocar o aumento da toxicidade de uma contaminação.

O fator crítico para definir se a biorremediação é a tecnologia mais apropriada para o local contaminado é a biodegradabilidade do contaminante. A tabela 12-4 mostra um resumo dos principais contaminantes e respectiva susceptibilidade para biorremediação.

*Tabela 12-4: Susceptibilidade de contaminantes para biorremediação /9/.*

| Classe de Contaminantes | Frequência de Occorrência | Evidência de Sucesso | Limitações |
|---|---|---|---|
| Altamente clorados (PCE, TCE) | Muito frequente | Cometabolizado em condições anaeróbicas e aeróbicas em casos específicos | Forma de Fase Livre Densa (DNAPL) |
| levemente clorados (Cloreto de Vinila - VC) | Muito frequente | Biorremediação aeróbica em condições específicas e cometabolizado em condições anaeróbicas | Forma de Fase Livre Densa (DNAPL) |

Como vantagens e desvantagens da biorremediação podem ser citados:

Vantagens

- Habilidade dos microrganismos de biodegradar substâncias perigosas ao invés de meramente transferir o contaminante de um meio para outro;
- Eficiente em meios homogêneos e de textura arenosa;
- Baixo custo em comparação a outras técnicas de remediação, se os compostos forem facilmente degradáveis;
- A tecnologia pode ser considerada como destrutiva dos contaminantes;
- Permite atingir concentrações alvo ambientalmente aceitáveis para o solo (destruindo a maior parte dos compostos biodisponíveis).

Desvantagens

- Limitações de escala para aplicação in situ;
- Biodisponibilidade na zona saturada;
- Limitações em função de heterogeneidades em subsuperfície;
- Possibilidade de colmatação do meio poroso devido ao crescimento de biomassa;
- Possibilidade de formação de sub-produtos tóxicos;
- Inibição por compostos competidores (exemplo do MTBE na presença de BTEX).

Como na avaliação de processos NA/MNA, a avaliação da aplicação potencial de uma remediação microbiológica in-situ exige amplas investigações de local e da pluma, assim como dos processos. Geralmente deverão ser levantados os seguintes parâmetros:

- Hidrogeologia, hidráulica (entre outras: a seqüência das camadas, a espessura da zona insaturada, o volume do aqüífero, a direção de fluxo, o gradiente hidráulico, permeabilidade, porosidade, outras propriedades do aqüífero, etc.).
- Caracterização e delimitação da contaminação (fonte e pluma).
- Química da água subterrânea (entre outros pH, potencial de redox, teor de oxigênio, temperatura etc.).
- Determinação dos meios de oxidação dissolvidos (oxigênio, nitrato, sulfato) e possíveis produtos de decomposição (entre outros $CO_{2\ total}$, $Mn^{2+}$, $N_2$, $NH_4^{2+}$, $Fe^{2+}$, $S^{2-}$, $CH_4$, DOC, possivelmente $H_2$ e metabólitos) para o reconhecimento e a quantificação estimada das reações de decomposição.
- Determinação dos óxidos e hidróxidos biodisponíveis vinculados à substância sólida (por exemplo, Fe[III]) e doadores (por exemplo, TOC).
- Taxas de decomposição e coeficientes de retardamento/ sorção.
- características do solo e índices de contaminantes.

Infomações mais detalhadas a respeito dos métodos da biorremediação podem ser obtidas no "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas", na seção 10000, Capítulo X - Investigação para remediação /9/ e /70/.

#### *12.3.2.3 Processo de hidrochoque (em combinação com medidas hidráulicas)*

As seguintes explicações sobre o processo de hidrochoque são baseadas na fonte /62/ .

O processo de hidrochoque (veja também item 12.3.1.7) baseia-se na concepção de uma mobilização dinâmica das substâncias infiltradas na zona saturada com a aplicação de energia cinética no aqüífero. São geradas ondas elásticas em uma perfuração específica, que se propagam ou são absorvidas com diferentes velocidades, de acordo com as respectivas características do aqüífero. Como fontes de energia podem ser utilizados vibradores internos, pulsos de ar pressurizado ou equipamentos de diagrafia acústica que transferem a sua energia em forma de oscilações para a água ou para a estrutura granular da rocha.

Com as vibrações deverão ser criadas novas vias para a água subterrânea, com processos de transferência dentro da estrutura granular de aqüíferos arenosos e de cascalho, de forma que os poluentes acumulados em espaços de poros de baixa permeabilidade podem ser mobilizados. Além disso podem ocorrer efeitos com as ondas de pressão artificiais, que facilitam a evaporação de contaminantes voláteis.

#### *12.3.2.4 In-situ-stripping (Air sparging)*

O processo tornou-se conhecido na Alemanha no início da década de 80, e foi aplicado nas contaminações de águas subterrâneas por solventes clorados. O stripping in-situ (inglês air sparging, veja figura 30) é caracterizado pela ventilação da zona saturada com ar fresco. Com lanças de injeção, ou perfurações de injeção, os compressores injetam ar na área de água subterrânea contaminada. O ar desloca a água dos poros. O ar pode migrar para a superfície da água subterrânea em forma de bolhas, ou podem se formar diversos espaços ocos compridos, que permanecem constantes desde o ponto de saída do ar até a superfície da água subterrânea. Nesse caso, ocorrerá um ajuste de equilíbrio entre os espaços repletos de gás e a fase menos móvel (fase líquida, substâncias dissolvidas, substâncias adsorvidas na fase solida), carregando o ar, que sobe.

Com o constante fornecimento de ar fresco, a zona saturada é ventilada, reduzindo a concentração de poluentes. Para evitar que a fase gasosa contaminada, que chegou na zona saturada, possa passar descontroladamente para outras áreas da zona saturada, ou para a atmosfera, a realização de uma medida adequada de extração de vapor de solo é necessária.

Para a aplicação bem sucedida do in-situ-striping (air sparging) valem as seguintes condições:

- As exigências acima mencionadas para a estrutura do solo deverão ser garantidas
- A distribuição espacial das contaminações de solventes clorados na zona insaturada e saturada deverá ser conhecida mediante investigações prévias fundamentadas
- As partes de solo fortemente contaminadas com solventes clorados deverão ser alcançáveis com as injeções de ar
- Naturalmente, a injeção de ar na zona saturada provoca processos de oxidação. As respectivas reações deverão ser consideradas e avaliadas.

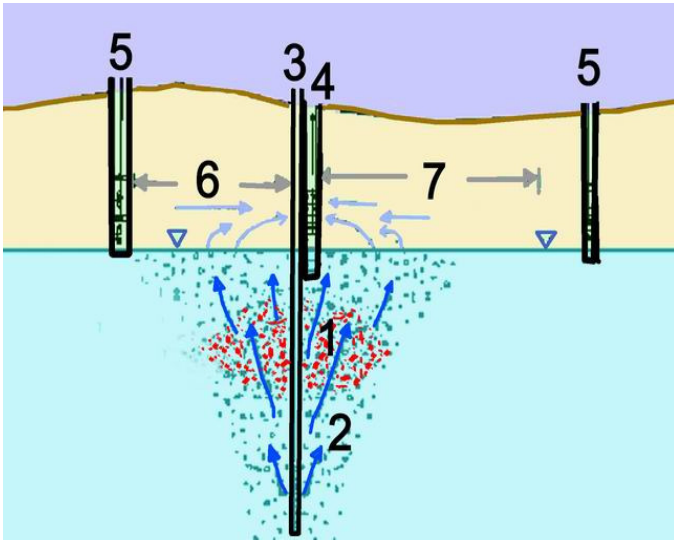



*Figura 30: Injeção de vapor “air sparging”; 1: Foco de contaminação; 2: Injeção de vapor; 3: Poço de injeção; 4: Poço de extração; 5: Poço de monitoramento; 6: Raio de ação eficiente da injeção de vapor; 7: Raio de ação eficiente da extração de vapor.*

Poço de circulação de água subterrânea (GZB)

Um processo específico do in-situ-stripping é o método dos poços de circulação de água subterrânea (GZB). Com o bombeamento de ar acima do nível freático, é extraída água subterrânea do poço para cima (efeito *air-lift*), e intensivamente misturado com ar. A água retorna e o ar carregado é tratado.

Um processo do mesmo princípio apoiado com uma bomba para a extração de água é o processo UVB (veja item 12.3.2.6).

Na Universidade de Karlsruhe, Alemanha foi investigado o controle hidráulico de uma circulação de água-álcool (veja item 12.3.2.9 “Lavagem com álcool “Co-Solvent Flooding – CSF”) com um poço de circulação de água subterrânea /64/. O processo é realizado como medida de apoio e otimização durante todo o período de remediação, com uma medida de *bombeamento e tratamento* convencional. Em /64/ essa nova tecnologia de remediação in-situ para a eliminação exata e hidraulicamente controlada de solventes clorados da zona saturada foi detalhadamente examinada. Nessa tecnologia, o processo de lavagem de álcool foi combinado com a técnica de remediação GZB. A combinação destas duas tecnologias promete bastante sucesso em relação à mobilização controlada e remediação dos solos contaminados com solventes clorados. O fluxo de circulação do GZB permite o controle eficiente e direcionado do transporte de substâncias. A tecnologia da lavagem com álcool aproveita, ao mesmo tempo, as boas propriedades de dissolução químico-físicas do poluente no álcool.

Processo HA

No denominado processo HA não é gerado vácuo, ao contrário do processo UVB, mas é injetado ar com um tubo de alimentação e com pressão sob o nível de água do poço com uma estrutura semelhante. O ar injetado provoca um efeito *airlift,* semelhante ao processo UVB (veja item 12.3.2.6 “Processo UVB (processo de circulação a vácuo dentro e em torno dos poços)”), de forma que o respectivo fluxo de circulação é gerado no aqüífero. As substâncias orgânicas separadas no poço através do “stripping“ são extraídas e, geralmente, descontaminadas em um filtro de carvão ativado.

#### *12.3.2.5 Processo KGB (ventilação coaxial da água subterrânea)*

A seguinte informação sobre o processo KGB baseia-se principalmente na fonte /62/.

A ventilação coaxial da água subterrânea (KGB)[111] representa uma versão específica do poço de circulação de água subterrânea. Ao contrário do processo UVB, é realizada uma injeção de ar adicional na zona saturada.

A injeção de ar não é realizada no solo natural, mas no trecho filtrante de areia grossa – entre o ponto de injeção (alimentação de ar comprimido) e o dispositivo de extração (filtro de capa dupla). O aumento direcionado nessa área deverá provocar uma circulação da água subterrânea semelhante ao in-situ-stripping (efeito de *air-lift*).

[111] Desenvolvimento e fabricação: IEG Industrie-Engineering GmbH, Lilienthalstraße 6, 72770 Reutlingen, Alemanha

#### *12.3.2.6 Processo UVB (processo de circulação a vácuo dentro e em torno dos poços)*

A seguinte informação sobre o processo UVB baseia-se principalmente na fonte /62/.

O processo da remediação de água subterrânea com poços de evaporação a vácuo (denominação abreviada "UVB"[112]) é aplicado desde a década de 80 para a remediação de águas subterrâneas. O processo patenteado ("processo de circulação a vácuo dentro e em torno dos poços") foi aplicado especialmente na remediação de contaminações de águas subterrâneas por solventes clorados. O princípio básico consiste no fato de que é gerado um vácuo no poço com um ventilador. O nível de água do poço sobe.

Com uma placa de injetores, que bóia abaixo do nível de água do poço, o ar fresco é introduzido na água do poço de forma que os poluentes evaporam e podem ser extraídos. Ao mesmo tempo, o vapor de solo contaminado pode ser extraído em grandes quantidades pelo filtro do poço na área insaturada do solo, em caso de necessidade.

A água bombeada pela placa de injetores provoca uma pressão hidráulica forte ao escorrer verticalmente na parede intena do poço na altura do nível de água, de forma que, com ajuda de um filtro capilar específico, grandes quantidades de água enriquecidas de oxigênio sejam eliminadas radialmente. A expansão depende da força da pressão hidráulica, da ação das forças capilares do filtro do poço, do solo, das resistências do solo e do fluxo da água subterrânea.

Com uma alimentação direcionada da base do aqüífero pelo poço através de um filtro capilar inferior, inicia-se, após a conclusão da expansão radial da fase de água enriquecida de oxigênio na altura do filtro capilar superior, uma área de rebaixamento vertical desta fase até a base do aqüífero. Após alcançar a base, a água subterrânea volta a alimentar o poço, fechando a circulação desta.

#### *12.3.2.7 Injeção de vapor (SUB-TSVE)*

A seguinte informação sobre o processo SUB-TSVE baseia-se basicamente na fonte /66/ .

No processo SUB-TVSE (inglês *Subsurface-Thermally Assisted Soil Vapor Extraction*), é injetada na zona insaturada do solo, energia térmica adicional em forma de vapor, assim os poluentes evaporam por destilação de vapor de água. Com a injeção de uma mistura de ar-vapor na zona saturada, *abaixo da área contaminada,* a matriz do solo é aquecida conforme a temperatura de injeção selecionada. Dependendo da geologia e da composição de poluentes, assim como da profundidade de injeção, a temperatura de injeção está entre 90℃ e 110℃ e, portanto, na área da denominada temperatura eutética (destilação de vapor de água de substâncias orgânicas). Com o progresso contínuo da área de calor são aquecidos, dependendo da profundidade e da taxa de injeção, amplas áreas da zona saturada, e toda a área de solo insaturada. A volatilidade dos poluentes aumenta consideravelmente. O ar injetado transporta os poluentes evaporados em direção aos níveis de extração de solo operados (extração de solo convencional, veja item 12.3.1.1 "Extração convencional de vapor de solo com compressores radiais e bioventing").

O tratamento do vapor de solo é realizado mediante condensação e posterior sorção dos poluentes gasosos, ou combustão catalítica. O tratamento da água subterrânea é realizado com instalações de stripping convencionais ou com sorção direta dos poluentes em carvão ativado.

A profundidade de injeção, e o alcance da fonte de calor, deverão ser calculados para casos específicos. Paralelamente à injeção de vapor (ar) e extração do vapor do solo, é operada uma bombeamento e tratamento da água subterrânea para evitar a fuga dos poluentes dissolvidos.

[112] Desenvolvimento e fabricação: IEG Industrie-Engineering GmbH, Lilienthalstraße 6, 72770 Reutlingen, Alemanha

O processo amplia o uso do método TUBA (TUBA, veja item 12.3.1.3) para a zona saturada, especialmente na franja capilar.

Com a extração térmica do vapor de solo podem ser eliminados poluentes de volatilidade média. O processo pode ser aplicado de forma mais eficiente nos *solos de baixa permeabilidade* e o tempo de remediação usual pode ser consideravelmente reduzido.

#### *12.3.2.8 Reator elevador de parede de vedação (DHR) ou método de elevador-reator (HR)*

O reator elevador de parede de vedação (DHR) é um método econômico e inovador de remediação de água subterrânea. No DHR a água é conduzida e tratada por um sistema de elevação operado pelo gradiente natural da água subterrânea com reatores integrados. Se não houver gradiente suficiente, uma parede de vedação pode gerar a diferença de potencial necessária. Assim, não há necessidade de bombas. O processo oferece uma maior segurança em relação a falhas técnicas, além disso, o monitoramento da função é simples. O controle da eficiência da remediação pode ser realizada com amostragem na saída. Uma desvantagem é a limitação das aplicações em uma distância máxima de, aproximadamente, 8m entre a superfície da água subterrânea e a superfície do solo. Face aos desenvolvimentos que estão sendo realizados, o método poderá ser adaptado para uma grande quantidade de contaminações de água subterrânea ainda não remediadas.

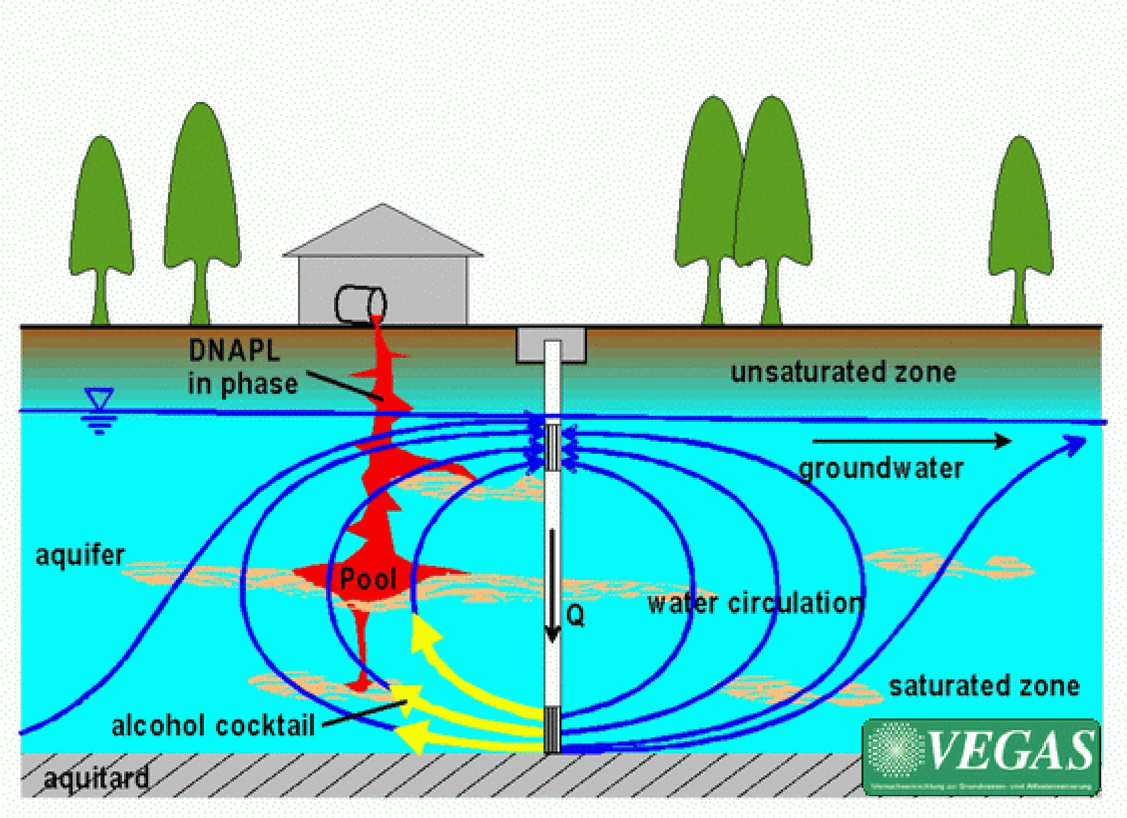
#### *12.3.2.9 Lavagem com álcool “Co-Solvent Flooding – CSF”*

Mediante a injeção direcionada em poços, ou poços de circulação de água subterrânea (GZB), deverá ser introduzida uma mistura de álcool no solo que atravessa a água contaminada, de forma que o poluente possa ser eliminado do aqüífero por solubilização e mobilização controlada.

As explicações a seguir baseiam-se principalmente na fonte /66/.

A lavagem com álcool (também denominada Co-Solvent Flooding – CSF, veja figura 31) aplica-se à remediação de áreas de solo contaminado com LNAPL e DNAPL na zona saturada. Esse método pode alcançar, em comparação com o processo de bombeamento e tratamento usual, taxas de eliminação de poluentes muito maiores, sendo que o poluente é eliminado tanto de forma dissolvida como também em fase livre (controlada). Com a seleção de uma mistura de álcool adequado ao poluente, ou à mistura poluentes, a solubilidade do poluente aumenta, e a tensão da área limite entre a água e o poluente é reduzida, de forma que o poluente pode ser mobilizado. Determinados álcoois também reduzem a densidade da fase de poluentes. O uso direcionado de lavagens de álcool para a remediação de água subterrânea in-situ pode-se tornar um dos métodos mais bem sucedidos de remediação in-situ para a solução de contaminações de águas subterrâneas existentes.

*Figura 31: Desenho do princípio de um poço de circulação de água subterrânea durante a lavagem com álcool (fonte /66/).*




**Procedimento na fase de planejamento antes da aplicação potencial:**

1. Desenvolvimento de uma mistura de álcool, dependendo da composição do poluente.
2. Comprovação da possibilidade de controle hidráulico do fluxo de várias fases/ vários componetes influenciado pela densidade.
3. Desenvolvimento de uma técnica de injeção para a adição direcionada, limitada ao foco da contaminação da mistura de álcool.
4. Uso e desenvolvimento da tecnologia inovadora do *Partioning Tracer Tests (PTT)* para a limitação espacial do foco de poluentes e para a estimativa da massa de poluentes.
5. Desenvolvimento de uma instalação para o tratamento de água/ reciclagem de álcool já disponível.
6. Modelagem numérica e desenvolvimento de um novo módulo para o modelo numérico STOMP (*Subsurface Transport Over Multiple Phases*).
7. Realização de testes realistas de larga escala no aqüífero.
8. Elaboração de concepções e seleção do local para um estudo piloto com base em resultados experimentais.

#### *12.3.2.10 Lavagem com tensoativos, método STL (Surface-Tension-Lowering)*

Com o uso de substâncias ativas na superfície (por exemplo, tensoativos, também chamados de surfactantes) ocorre uma redução da tensão de superfície ou uma tensão das áreas limites dos contaminantes. Isso melhora a capacidade de fluxo hidráulica e a captabilidade das partes existentes como fase livre. Além do efeito físico das substâncias introduzidas também é procurado o incentivo da degradação microbiana das contaminações restantes.

As explicações a seguir baseiam-se principalmente na fonte /66/.

Os tensoativos causam, por um lado, uma mobilidade mais alta das fases de solventes clorados e por outro, uma solubilidade muito maior dos solventes clorados. Na aplicação, a eliminação dos solventes clorados em um poço de remediação pôde ser aumentada pelo fator 5 a 100. Isso reduz o tempo de remediação e os custos totais de remediação. Por outro lado, em caso de realização incorreta, poderão ser mobilizadas fases de solventes clorados que migram verticalmente.

Uma aplicação bem sucedida ocorre quando:

- a distribuição das contaminações de solventes clorados na zona insaturada e saturada for exatamente conhecida devido às investigações preliminares fundamentadas;
- os focos de contaminação com solventes clorados puderem ser acessados pelos tensoativos infiltrados;
- o sistema de remediação for hidraulicamente controlado de tal forma que a descida das fases de solventes clorados possa ser excluída;
- as respectivas exigências para a estrutura do solo forem cumpridas (sem heterogeneidades ou com heterogeneidades controláveis das rochas, etc.).

Antes das infiltrações de tensoativos, deve-se verificar se as instalações de tratamento usadas para a remediação de bombeamento e tratamento pode eliminar as concentrações elevadas de solventes clorados na água bruta. Na maioria dos casos é necessário o aumento das instalações ou a substituição por grande instalações, ou outros processos. Uma boa solução para tratar altos teores de solventes é o processo de extração líquido-líquido (método MPPE).

As experiências até o momento mostram que, em algumas semanas ou meses, grandes quantidades de solventes clorados podem ser eliminadas do subsolo. A principal questão é se os solventes clorados podem ser eliminados quase que completamente do subsolo com as lavagens de tensoativos. Se ainda houver percentuais consideráveis, o risco de que os valores de remediação acordados com as autoridades não poderão ser alcançados aumenta, apesar da mobilização de solventes clorados, e podem fazer-se necessárias outras medidas de bombeamento e tratamento.

#### 12.3.2.11 Remediação com o uso de nano-ferro

A remediação de aqüíferos contaminados com solventes clorados em condições de oxidação só é possível com a retirada da água subterrânea contaminada, e posterior tratamento (*pump and treat*). A injeção do nano-ferro nesses aqüíferos é considerada uma tecnologia de futuro para a remediação.

O uso de partículas de nano-ferro [113] para remediação de água subterrânea é um desenvolvimento das já conhecidas paredes de ferro. O ferro zerovalente é um meio de redução moderado, que reage com o oxigênio dissovido em água, e, em partes, com a própria água.

$$2Fe^{o} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^{-}$$

$$Fe^{o} + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^{-}$$

Além da reação com oxigênio e água, o ferro também reage com uma quantidade de poluentes na água subterrânea.

R-X + Feo + H2O → R-H + Fe2+ + OH- + X-

Pb2+ + Feo → Pbo + Fe2+

No caso dos usuais hidrocarbonetos clorados alifáticos é gerado etano ou metano, *sem que haja acúmulo de produtos intermediários como cis-dicloroeteno ou cloreto de vinila*. Metais pesados são gerados como metal puro ou compostos de difícil solubilidade.

Devido ao consumo de oxigênio do ferro, ocorrem condições anaeróbicas no aqüífero. Com a formação de hidrogênio, é formado, adicionalmente, um ambiente de redução, que pode permitir a degradação microbiológica de solventes clorados voláteis pela desclorificação redutiva.

O tamanho das partículas de nano-ferro é de, em média, 70 nm. Esse diâmetro extremamente pequeno representa as vantagens das nanopartículas de ferro em comparação com o ferro granular das paredes de ferro: possibilidades de uso flexíveis e uma reatividade elevada ao fator 100. A velocidade de reação de partículas de nano-ferro é extremamente alta em comparação com o processo microbiológico. E esta pode ser diretamente controlada com a massa do ferro usado. Períodos típicos de semidesintegração para contaminantes em águas subterrâneas contaminadas constam nos exemplos de casos.

Partículas de nano-ferro podem ser preparadas como suspensão em água. O material é fornecido pelo fabricante em barris em uma suspensão de 20%, que deverá ser diluída no local em uma concentração calculada conforme o projeto. A concentração da suspensão ferrosa depende da massa de poluentes existente, do ambiente oxidativo e hidrogeológico, do espaço de remediação, assim como do tempo de remediação pretendido.

A suspensão diluída é introduzida, dependendo da permeabilidade da matriz do solo/ aqüífero, ou por poços ou com o método *direct push*. Devido ao seu tamanho, as nano-partículas podem se infiltrar com a água nos menores poros. O alcance da injeção depende da permeabilidade, e pode ser influenciado pela pressão prévia e fraturamento hidráulico. O usual são 3 - 5 m. Dependendo do ambiente químico, a capacidade de reação do ferro é reduzida após alguns meses.

A eficácia da medida pode ser verificada mediante monitoramento de pontos de medição existentes.

[113] em países de idioma inglês o processo é denominado RNIP (**R**eactive **N**ano-scale **I**ron **P**articles)

Vantagens do processo

- Os poluentes são eliminados no local da contaminação, de forma que não há mobilização de poluentes e não há transferência para outros meios.
- A degradação é 100 % efetiva. Não há enriquecimento de produtos de decomposição clorados (por exemplo, cloreto de vinila).
- O sucesso da remediação inicia-se após poucas semanas.
- A área é livre de instalações de remediação e pode ser usada durante o período de remediação.
- Focos de poluentes que não foram alcançados podem ser eliminados com degradação microbiológica devido ao meio de redução.
- Não precisam ser realizadas escavações de solo nem bombeamento de água subterrânea contaminada com as respetivas desvantagens de segurança ocupacional e destinação.
- Não são geradas quantidades residuais, ou quantidades residuais somente muito baixas (às vezes material da perfuração)
- Ao contrário dos métodos alternativos, o nanoferro reage com sensibilidade menor aos parâmetros de ambiente como pH, Eh, nutrientes, etc.

Desvantagens do processo

- A alta reatividade do nano-ferro é por tempo limitado.

#### *12.3.2.12 Lavagem de microemulsão*

As explicações a seguir sobre a lavagem de microemulsão baseia-se especialmente na fonte /72/.

Com o uso de microemulsões (éster metílico de colza, um tensoativo não iônico, um tensoativo aniônico), com uma alta capacidade de recepção de poluentes, os DNAPL podem ser extraídos diretamente do foco de contaminação na água. Como essas microemulsões possuem uma *densidade menor que água,* pode ser gerado um fluxo de densidade para cima, e as substâncias extraídas podem ser drenadas em um poço com a microemulsão.

Após a conclusão da extração, ainda permanecem componentes de microemulsão no solo que não podem ser eliminados completamente, nem com lavagem intensiva. Para a eliminação desses resíduos, os processos naturais de degradação no aqüífero deverão ser incluídos na respectiva concepção de remediação. É necessário o desenvolvimento de uma concepção para o tratamento posterior microbiológico. Além disso, é necessário garantir a degradação de restos de solventes clorados ainda existentes. Os testes realizados até o momento mostram que processos de degradação aeróbicos e anaeróbicos podem contribuir para a eliminação de resíduos de microemulsões após a realização da extração de DNAPL. Especialmente a boa degradação do componente principal da microemulsão, éster metílico de colza, é promissora, e permite a expectativa que a microemulsão também pode atuar como substrato auxiliar estimulando a desclorificação de restos de solventes clorados.

#### *12.3.2.13 Oxidação química in-situ (ISCO = In Situ Chemical Oxidation)*

As seguintes explicações do processo ISCO baseiam-se na fonte /73/.

A oxidação química in-situ, conhecida como ISCO (inglês *In Situ Chemical Oxidation*), representa uma alternativa relativamente nova e provavelmente econômica para a remediação de áreas fortemente contaminadas, com um método de remediação in-situ. Especialmente nos EUA, o ISCO é um método já usado com freqüência. Na Europa, existem experiências com ISCO especialmente na Bélgica, na Holanda em Luxemburgo e na Escandinávia. Na Alemanha, até o momento, foram realizados poucos projetos de ISCO, trata-se em sua maior parte de projetos piloto.

Os exames prévios deverão incluir, entre outros, as seguintes investigações:

- Necessidade de matriz (necessidade natural de meio de oxidação)
- Concentração de metais pesados

Bases gerais

Quando se aplica ISCO, é introduzido um reagente químico no solo (geralmente na zona saturada), que oxida os poluentes in-situ. Podem ser utilizados diversos produtos químicos e combinações de produtos químicos com os mais diversos processos no local dos poluentes.

Os processos usados com a maior freqüência são:

- Reação com reagentes Fenton
  (reação exotérmica com peróxido de hidrogênio e $Fe^{2+}$, explicações constam abaixo).
- Injeção de um oxidante (por exemplo, permanganatos, soluções de permanganato de potássio ou permanganato de sódio; solução $NaMnO_4$, 4%), se necessário em várias etapas.
- Oxidação com persulfatos.
- Oxidação com persulfato ativado.
  (liberação de radicais livres com calor ou $Fe^{2+}$).
- Oxidação com ozônio.

Dependendo do objetivo de aplicação e do contaminante, os diversos oxidantes são mais ou menos adequados (sobre a adequação dos respectivos oxidantes em relação aos diversos contaminantes veja tabela 12-5). Enquanto o processo químico, em princípio, é bem conhecido, a exigência principal no âmbito de uma remediação ISCO, consiste no registro detalhado da fonte de contaminação, da disponibilização de uma quantidade suficiente de reagentes e na colocação destos de forma eficiente no local dos poluentes. Além disso, deve-se garantir que os oxidantes permaneçam disponíveis no local dos poluentes, até que estes sejam completamente oxidados.

*Tabela 12-5: Quadro da adequação dos respectivos oxidantes em relação aos contaminantes mais freqüentes; – = baixa eficiência 0 = média eficiência + = alta eficiência (fonte /74/ : Xpert Design and Diagnostics LLC, USA).*

| **Contaminante** | **Permanganato $MN0_4$** | **Persulfato $S_20_8$** | **Persulfato (ativado)** | **Fentons**[114] | **Ozônio** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Cloroeteno** | **+** | **0** | **+** | **+** | **+** |
| **Tetraclorocarboneto** | **–** | **–** | **– / 0** | **– / 0** | **– / 0** |
| **Cloretano** | **–** | **–** | **0 / +** | **0 / +** | **0** |
| Hidrocarbonetos de óleos minerais | 0 | 0 / + | + | + | + |
| BTEX | – | 0 | 0/ + | + | + |
| Fenóis | 0 | – / 0 | 0 / + | + | + |
| PAK | 0 | 0 | + | + | + |
| MTBE | 0 | – / 0 | + | 0 | 0 |
| PCB | – | – | – | – | 0 |

Comentários sobre os reagentes de Fenton

O reagente de Fenton é uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferro(II). Na solução ácida são formados radicais hidróxi a partir de $H_2O_2$, mediante catálise dos íons ferrosos, estes são os oxidantes mais conhecidos com um potencial Redox de +2,85 V. O ferro(II) é oxidado transformando-se em ferro(III). Os radicais hidróxi estabelecem-se preferencialmente em ligações duplas ou abstraem um átomo H. Em diversas reações o ferro(II) é regenerado. As seguintes equações representam de forma simplificada as reações do início e término com reagentes Fenton, sendo R = ligação orgânica:

Início:

1.) $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$

2.) $OH^\bullet + RH \rightarrow H_2O + R^\bullet$

Término:

3.) $R^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} +$ Produto

4.) $OH^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$

5.) $2\ R^\bullet \rightarrow$ Produto (Dimer)

6.) $R^\bullet + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + RH$

No mecanismo de efeito do reagente Fenton a quantidade de reações não radicais também é importante.

[114] Oxidativo com reagente Fenton (catalisador $H_2O_2$/Fe)

#### 12.3.2.14 Oxidação in-situ – iSOC® (In-Situ Submerged Oxigen Curtain)

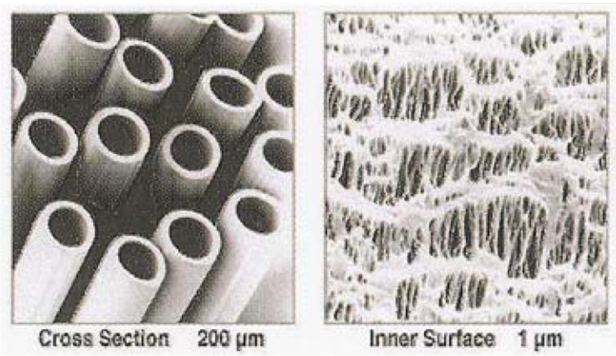
O potencial de degradação aeróbico que, em geral, existe naturalmente em águas subterrâneas em casos de contaminações com solventes clorados, é limitado por aceptores de elétrons reduzidos (oxigênio, nitrato) e pode ser dinamizado de forma direcionada adicionando oxigênio técnico para obter uma redução do potencial de poluentes na água subterrânea. Aqui o iSOC® (inglês *In-Situ Submerged Oxigen Curtain*) é uma alterntiva promissora e econômica que tem efeito relativamente rápido.

O iSOC consiste em um cilindro de aço inoxidável de aproximadamente 45 cm de comprimento e menos de cinco centímetros de espessura. Em seu interior encontram-se mais de 700 fibras ocas hidrófobas microporosas (veja figura 32), as quais oferecem as respectivas superfícies (7000 $m^2$ por metro cúbico de fibras) para *realizar a transferência do oxigênio para a água subterrânea* sem bolhas. Os teores de oxigênio elevados estimulam a degradação natural de poluentes com microorganismos.

Os teste prévios deverão incluir amplas investigações (estudos NA): antes da aplicação de um método ENA como iSOC® deverá ser realizado um estudo de viabilidade NA, com as seguintes medidas:

- Bombeamento de água subterrânea para análises físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas.
- Uso de coletores passivos microbiológicos para a retirada de biomassa.
- Realização dos testes de viabilidade como, por exemplo:
  - Testes genéticos com PCR
  - Testes de mineralização
  - Testes de respiração
  - Análise dos parâmetros bio-geoquímicos, como aceptores de elétrons (veja tabela 12-5) e cálculo da capacidade de aceptores de elétrons (EAK)
  - Testes ecotoxicológicos
  - Análises físico-químicas dos poluentes e metabólitos

*Figura 32: Feixes microporosos de fibra oca no interior da unidade iSOC (corte), fonte /75/.*



### 12.3.3 *Tratamento da água bombeada*

Para o tratamento da água bombeada carregada de solventes clorados (medida de bombeamento hidráulica) há diversos processos à disposição. Como principais processos podem ser mencionados o stripping (desorção), a adsorção de carvão ativado, oxidação úmida (UV / peróxido de hidrogênio, ozônio) e a biodegradação.

Como o processo mais eficiente é geralmente o stripping, este será descrito mais detalhadamente a seguir. O stripping é realizado em colunas de 1 a 8 metros de altura, nas quais estão instalados pacotes ou equipamentos para aumentar a área para troca de substâncias. Como enchimento ou instalações podem ser utilizadas estruturas esféricas de plástico, ou fundos perfurados, ou fundos de campânula, que garantem a mistura otimizada de ar e água. A água é conduzida por cima pelas estruturas esféricas de plástico ou retidas nesses fundos, enquanto ar comprimido é soprado por baixo. Por motivos de custos, na prática são usados, quase sempre, corpos de enchimento em forma de pacote dispostos irregularmente acumulados na coluna. Esses corpos de enchimento podem consistir de pedacinhos de tubos (anéis Raschig), ou podem ser perfurados (anéis Pall) ou possuir a forma de uma sela de cavalo (sela Berl). Além do plástico poderão ser usados aço inoxidável e cerâmica. A área de troca de substâncias deverá ser muito grande, pois o fluxo de substâncias de transferência é proporcional à área de troca de substâncias. Com pacotes e instalações na coluna de stripping a área de troca de substâncias é aumentada, e um contato intenso entre ar e água é permitido. Todavia, devem ser consideradas perdas de pressão de 5 mbar para cada metro de enchimento. A diferença de concentração entre a fase de ar e de água é a força motriz para a transferência de substâncias. O vínculo entre o fluxo de ar e de água facilita o tratamento das águas subterrâneas com uma alta diferença de concentração. Assim, até mesmo as substâncias menos voláteis ainda poderão ser eliminadas. No entanto, o tratamento posterior é dificultado, pois por um lado, é necessário tratar um volume maior, por outro, a concentração no ar de descarga é muito baixo. Por isso, é necessário encontrar uma relação otimizada entre o fluxo de volume de ar e de água que garanta um tratamento suficiente de água subterrânea e um tratamento econômicos dos gases de exaustão. A relação entre o fluxo de ar e de água na prática está entre 15 : 1 e 50 : 1. O gás de exaustão precisa ser limpo conforme os atuais conhecimentos técnicos, aqui em geral é usado carvão ativado. Em princípio também é possível um tratamento térmico do ar de exaustão, um tratamento com biofiltro/biolavagem, absorção em um líquido de lavagem ou oxidação catalítica. O mais freqüente é o tratamento do vapor de exaustão com carvão ativado. A água subterrânea pode ainda conter impurezas, especialmente contaminações não voláteis após um tratamento com o air stripping. Essas deverão ser eliminadas em um tratamento posterior, por exemplo com carvão ativado.

Além do processo clássico de stripping, foram desenvolvidos nos últimos anos, *para determinados casos de aplicação,* métodos mais novos (mais caros) como a *adsorção com resina* (adsorção em resinas especiais), o *método de MPPE* (extração em polímeros macro-porosos = extração líquido-líquido) e do *método HVEA* (método de raio de eléctrons). Assim, a *adsorção em resina* e o *método MPPE* são aplicados com sucesso há algum tempo em contaminações de águas subterrâneas. Com ambas tecnologias os orgânicos halogenados considerados substâncias problemáticas para os processos convencionais de adsorção e desorção de carvão ativado podem ser controlados com segurança até abaixo dos limites de lançamento exigidos pelas autoridades. Essas substâncias problemáticas são, por exemplo, 1.2-dicloroetano, cloreto de vinila e éteres clorados. Sobre o *método HVEA* constam resultados de tratamento positivos de águas subterrâneas em composições de produtos orgânicos complexas que tornam a colocação em prática provável.

### *12.4 Escavação, tratamento off-site / eliminação*

A descontaminação da fonte com escavação (remoção e descarte de material contaminado) como processo para a remediação de contaminações de solos e águas subterrênas perde a sua importância face ao desenvolvimento de muitas tecnologias in-situ, todavia, em determinadas circunstâncias ainda é usada. Em geral estas medidas acarretam em maiores investimentos técnicos e financeiros. Para alcançar completamente o objetivo da remediação, a descontaminação deverá ser realizada em uma extensão que não haja mais potencial de risco ambiental para os bens a proteger. Visto que, para a eliminação do material contaminado da zona insaturada e especialmente saturada, na maioria dos casos exige extensas medidas de proteção de água subterrânea, a eficiência de remediação e de custos deverá ser verificada em um estudo de viabilidade. Aspectos que propiciam uma descontaminação na fonte podem ser:

- Uso sensível
- Não existência de passivos ambientais no terreno (eliminação do cadastro para passivos ambientais)
- Impedimentos devido ao método de remediação / limitações do uso
- Previsão insegura sobre o alcance do objetivo da remediação
- Tempo (há pouco tempo para estudo de viabilidade / planejamento de remediação / realização de obra civil)

Para a destinação veja ainda o item 1.7.5.

*Devem ser observadas:*

- Resolução CONAMA Nº 307, de 5 de julho de 2002, que dispõe sobre os resíduos da construção civil e estabelece as diretrizes, os critérios e os procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil, disciplinando as ações necessárias de forma a minimizar os impactos ambientais;
- NBR 13221:1994 – Transporte de Resíduos – Procedimentos

*Advertência:* Livrar-se de entulho ou de solo contaminado, depositando-os em bota-foras, lixões ou aterros sanitários caracteriza-se como crime ambiental, conforme Lei 9.605/98 – Crimes Ambientais – Seção IV, Art. 56.

## 13 Otimização da remediação e redução dos custos de remediação

As seguintes explicações sobre a otimização de remediação baseia-se nas fontes /62/ e /76/.

Para verificar se as remediações de água subterrânea foram realizadas de forma otimizada, deverão ser analisados os seguintes critérios:

- A concentração predominante;
- Capacidade de dimensionamento [$m^3$/h];
- Vazão efetiva no último ano [$m^3$/a];
- Desempenho/ capacidade [%];
- Concentração atual de entrada/ saída de contaminantes [µg/l];
- Tempo de operação da instalação até o momento [a];
- Total de poluentes elminados no ano de operação atual [kg/a].
- Custos de investimento [R$];

- Custos de operação [R$/a].
- Custos-limite atuais por kg de poluente [R$/kg].

Além da elaboração das vantagens e desvantagens técnicas das possíveis alternativas aplicáveis, as *considerações de custos* dos projetos de remediação tornaram-se cada vez mais importantes face às exigências de otimização de custos cada vez maiores. Por isso, hoje deverão ser incluídos no princípio de previsão todos os custos, dentre estes, custos de investimento, operação e financiamento, para a tomada de decisão do método de remediação "otimizado" em relação aos custos. Como conseqüência, após a realização de investigações de remediação e estudos de viabilidade, os possíveis métodos para uma contenção / remediação da contaminação de água subterrânea deverão ser analisados de forma fundamentada e crítica.

Em princípio, existe uma grande faixa de possíveis princípios para a redução dos custos de remediação. As principais possibilidades estão resumidas a seguir:

- Uso de métodos de remediação mais econômicos
- Substituição de componentes da instalação por componentes com baixos custos de operação
- Controle das instalações da remediação (ajustes no sistema: otimização dos raios de ação eficiente da extração de vapores do solo, otimização das posições das bombas nos poços)
- Redução da quantidade de água subterrânea tratada
- Redução das despesas de monitoramento da instalação (coleta de amostras, análise)
- Redução do programa de monitoramento para acompanhamento (monitoramento de pontos de medição de água subterrânea)
- Uso de alternativas mais econômicas para a remoção da água subterrânea descontaminada (para medidas pump-and-treat)
- Redução das despesas de mão de obra

Sob pontos de vista econômicos pode ser adequado realizar alterações, algumas opções estão listadas abaixo:

- Substituição da instalação de stripping por uma instalação de carvão ativado
- Dispensa da remoção do ferro (necessária com a mudança das instalações, por exemplo, da instalação de stripping para uma instalação de carvão ativado)
- Limitação do tratamento de ar de exaustão para a primeira coluna de stripping (no caso de uma instalação de stripping de várias etapas)
- Substituição de uma instalação de catalizador por filtro de carvão ativado (tratamento por air stripping)
- Substituição de uma instalação de filtro duplo de carvão ativado regenerativa por simples filtro de carvão ativado (tratamento por air stripping)

Até que ponto a realização de medidas para uma otimização de custos seria uma vantagem, só pode ser avaliada com base em uma análise exata de cada caso. No caso da observação comparativa das possibilidades para a redução de custos, há os maiores potenciais de economia, se for possível identificar o método de remediação mais econômico para o caso. Por isso as explicações a seguir tratam os potenciais de economia de custos ligados aos processos de remediação.

Em relação aos custos de investimento para as instalações de remediação, as despesas para instalações de carvão ativado e stripping, em geral, são menores que para as demais técnicas.

Na tabela 13-1 estão apresentados os custos de investimento para um projeto de remediação de médio porte.

*Tabela 13-1: Custos de investimento para instalações de tratamento de água subterrânea.*

| Processos de limpeza | Custos de investimento (R$) |
|---|---|
| Adsorção de carvão ativado | 60.000 |
| Stripping (com tratamento de ar em carvão ativado) | 100.000 |
| Tratamento biológico | 150.000 |
| Oxidação úmida | 250.000 |
| Métodos MPPE (extração em polímero macro-poroso = extração líquido- líquido) | 375.000 |
| Processo de adsorção em resina | 375.000 |

As informações valem para o seguinte exemplo: quantidade de extração de água subterrânea: 10 m³/h; Concentração de tetracloroeteno: 5.000 µg/l e uma desferrização / desmanganização não é necessária

As experiências de processos de remediação em curso mostraram que os menores custos de operação com despesas na faixa de [115] 0,60 – 1,90 ou 0,60 – 3,20 R$/m³ de água ocorrem na adsorção de carvão ativado e na técnica de strippng. As faixas de custos de operação para os demais processos podem ser bem maiores.

## 14 Medidas de tratamento posterior / monitoramento

No "Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas" /9/, constante do site

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp,
capítulo XI, seção 11000,

o tema é tratado amplamente, de forma que não há necessidade de detalhar a questão aqui.

[115] deve-se, no entanto, considerar que devido à composição distinta das águas subterrâneas os custos podem divergir consideravelmente.

# 15 Anexo

## 15.1 Lista de tabelas

**Página**

## *15.2 Referência bibliográfica e fontes*

Em tabela 15-1 constam as fontes usadas para a elaboração do manual.

*Tabela 15-1: Fontes usadas para a elaboração do manual.*


| Fonte – N° | Título, autor, referência |
|---|---|
| **1.** | DNPM-DIDEM (Departamento Nacional de Produção Mineral / Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral, 70.041-903 - Brasília – DF), MF-SRF (Ministério da Fazenda), MICT-SECEX (Secretaria de Comércio Exterior) e abiclor (Vila Olímpia, 04551-065 - São Paulo) |
| **2.** | Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI), Mainzer Landstraße 55, 60329 Frankfurt am Main, Alemanha, 11/2005 |
| **3.** | “Chlorkohlenwasserstoffe”, GUV-I 767, Bundesverband der Unfallkassen, Fockensteinstraße 1, 81539 München, 2002;<br>als pdf: http://regelwerk.unfallkassen.de/regelwerk/data/regelwerk/inform/I_767.pdf |
| **4.** | Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Christian-Albrechts-Platz 424098 Kiel, Alemanha;<br>http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/1992_umweltbelastung/chlor2.htm; 1992 |
| **5.** | Dr. Stupp Consulting GmbH, Hauptstraße 206, 51465 Bergisch Gladbach; http://www.dscweb.de/; u.a. Stupp, H. D. & Schmidt, T.: Verhalten von DNAPL im Untergrund unter besonderer Berücksichtigung der LCKW. Altlastenspektrum, 6/2000 (Teil 1) und 1/2001 (Teil 2), 2000 |
| **6.** | Graf, H., Stuttgart, GIT Fachz. Lab. 10/89 |
| **7.** | „Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe“, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt Baden-Württemberg, Kernerplatz 9, 70182 Stuttgart, September 1985 |
| **8.** | “Manual de Acompanhamento de Produto” – Solventes Clorados, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48674 U.S.A., 1997 |
| **9.** | “Manual de gerenciamento de áreas contaminadas”, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 16.08.2001, atualizado 10/2001, 10/2003 e 12/2004 |
| **10.** | Einleitung kontaminierter Wässer – Hinweise zur Einleitung von Wasser mit Restbelastungen an Schadstoffen in oberirdische Gewässer und öffentliche Abwasseranlagen –, Merkblatt Nr. 4.5/15, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Alemanha (Stand: 25.07.2005) |
| **11.** | Resolução CONAMA Nº 020, de 18 de junho de 1986 (Ministério do Meio Ambiente), classificação das águas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); Biblioteca Didática de Tecnologias Ambientais (BDTA),<br>http://www.fec.unicamp.br/~bdta/esgoto/legislacao.html |
| **12.** | Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 23 de novembro de 2005, Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências |
| **13.** | Ministério dos Transportes, Esplanada dos Ministérios, Bloco "R", 70.044-900 - Brasília/DF;<br>http://www.transportes.gov.br/ |
| **14.** | Ministério do Trabalho, Esplanada dos Ministérios, Bloco F - CEP: 70059-900, Brasília – DF,<br>http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp,<br>http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf |

| Fonte – N° | Título, autor, referência |
|---|---|
| **15.** | "Guia de Seleção de Respiradores", 2005, 3M, Via Anhanguera, km 110, 13181-900 - Sumaré – SP, www.3M.com.br |
| **16.** | Industrielle Reinigungstechnik, Dürr Ecoclean GmbH, Mühlenstraße 12, 70794 Filderstadt, Germany, www.durr-ecoclean.com |
| **17.** | Grün, R. (1999): Reinigen und Vorbehandeln – Stand und Perspektiven. In: Galvanotechnik, 90. Jg., 1999, Heft 7, S. 1836-1844 |
| **18.** | Huber, V. (2001): Ökologische Bewertung von Reinigungsprozessen in der Oberflächentechnik - Möglichkeiten zum Einsatz integrierter Umweltschutztechnologien, Dresdner Beiträge zur Lehre der Betrieblichen Umweltökonomie, Technische Universität Dresden, Hrsg.: Krause, W. / Günther, E. / Schulze, L., ISSN 1611-9185 |
| **19.** | Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg, Referat 43, Informationszentrum für betrieblichen Umweltschutz (IBU), Theodor-Heuss-Straße 4, 70174 Stuttgart |
| **20.** | Dr. A. Leisewitz; Dr. W.Schwarz, Perspektiven der Chlorchemie – Recycling und Ersatz chlorhaltiger Lösemittel in der Metallindustrie: Potential und Grenzen, UTECH Berlin 1995, 3. Seminar |
| **21.** | Ma, H.; Wu, K. Y; Ton, C. D. Setting information priorities for emediation decisions at a contamiuated-groundwater site. Chemosphere, v. 46, p. 75-81, 2002 |
| **22.** | ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (agency of the U.S. Department of Health and Human Services), 1992 |
| **23.** | Briggs, G. G., 1981: Theoretical and Experimental Relationships between Soil Adsorption, Octanol-Water Partition Coefficients, Water Solubilities, Bioconcentration Factors, and the Parachor. J. Agric. Food Chem., 29, 1050-1059 (Am.Chem.Soc.) |
| **24.** | Fogel, T. M. & MC Carthy, P.L. 1985): Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene. Vinyl Chloride and Carbon Dioxide under methanogenic conditions. Applied and environmental microbiology, 5/1985, p. 1080 – 1083 |
| **25.** | Kohler-Staub, D. & Leisinger, T. (1985): Dichlormethan-Dehalogenese of Hyphomirobium Sp. Strain DM 2. J. Bacteriol., 162, 676 – 681 |
| **26.** | Freedman / Gossett, 1998; Fogel/McCarty, 1987; in: „Natürlicher und forcierter mikrobieller in situ-Abbau von CKW am Beispiel der Fallstudie Pintsch, Hanau" - Thomas Held; altlasten spektrum 6/96 |
| **27.** | Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen - ein erster Schritt zur Gefährdungsabschätzung für ehemalige Betriebsgelände, UBA-Texte 31/86, (Forschungsbericht 107 03 001), Umweltbundesamt Berlin, 10/1986 |
| **28.** | RIPPEN, G.: „Handbuch Umweltchemikalien – Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften" (ergänzbares Handbuch), ecomed-Verlag, Landsberg am Lech; 1992 |
| **29.** | Salgado, Paulo Eduardo de Toledo, "Informações Gerais e Ecotoxicològicas de Solventes Clorados", Paulo Eduardo de Toledo Salgado, Herida Regina Nunes Marona. -Salvador : Centro de Recursos Ambientais - CRA, 2004 |
| **30.** | Scholz-Muramatsu, H. & Flemming H.-C.: Unter welchen Milieu-Bedingungen erfolgt ein Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW)? Wasserkalender 1991, 25. Jahrgang, Hrsg.: R. Wagner, S. 135 – 158, 1991 |
| **31.** | Arbeitshilfe "Aufschlussverfahren zur Feststoffprobengewinnung für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten", F2-1/95, Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA), Berlin 1996 |
| **32.** | „Arbeitshilfe für Qualitätsfragen bei der Altlastenbearbeitung": Arbeitshilfe Qualitätssicherung, LABO Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz, ALA Altlastenausschuss, UA QS Unterausschuss; 2002 |
| **33.** | Probennahme von Boden und Abfall im Rahmen der Altlastenbearbeitung Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 76185 Karlsruhe, Stand: 24. Juni 1997 |
| **34.** | "Procedimentos Para Estudo de Passivo Ambiental em Postos de Combustíveis", site da CETESB: http://www.cetesb.sp.gov.br/ no campo "Licenciamento de Postos de Combustíveis": http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf; Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em estabelecimentos com sistema de armezanamento subterrâneo de combustíveis (SASC); ANEXO IV (a que se refere o artigo 1, inciso IV, da Decisão de Diretoria n° 010/2006/C), CETESB, São Paulo, aprovado em 26.01.2006 |

| Fonte – N° | Título, autor, referência |
|---|---|
| **35.** | „LfU-LfW-Merkblatt 3.8/4 – Probennahme von Boden und Bodenluft bei Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Gewässer", Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Augsburg, München, 03/2003 |
| **36.** | 1.) VDI-Richtlinie 3865 Blatt 1: Messen organischer Bodenverunreinigungen, Messen leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe, Messplanung für Bodenluft-Untersuchungsverfahren. - Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin; 1992;<br>2.) VDI-Richtlinie 3865 Blatt 2: Messen organischer Bodenverunreinigungen, Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben. – Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin; 1998.<br>3.) VDI-Richtlinie 3865 Blatt 3: Messen organischer Bodenverunreinigungen Gaschromatographische Bestimmung von niedrigsiedenden organischen Verbindungen in Bodenluft nach Anreicherung an Aktivkohle oder XAD-4 und Desorption mit organischen Lösungsmitteln. – Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.<br>4.) VDI-Richtlinie 3865 Blatt 4 E: Messen organischer Bodenverunreinigungen – Analytische Verfahren - Direktmessung - GC-Analytik. – Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin. |
| **37.** | DIN ISO 10381-7: Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 7: Anleitung. – Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin; 10/2007. |
| **38.** | LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, 76231 Karlsruhe; http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/index.html |
| **39.** | LfW-Merkblatt 3.8/6 – Entnahme und Untersuchung von Wasserproben bei Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Gewässerverunreinigungen, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 05/2002 |
| **40.** | Weßling, E.; Kelder, A. (1990): Automatisierte Meßtechnik zur Steuerung, Überwachung und Optimierung von Bodenluftabsauganlagen sowie Kontrolle von Grundwassersanierungen. In: BOCK, HÖTZL, NAHOLD: Untergrundsanierung mittels Bodenluftabsaugung und In-Situ-Strippen. Schr. Angew. Geol., 9: 389-402, Karlsruhe |
| **41.** | ITVA-Richtlinie H 1-1/02 „Bodenluftabsaugversuch", Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA), Lehrter Straße 46, D-10557 Berlin, 03/2002 |
| **42.** | Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich – Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik -, Teil 4, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Handbuch Altlasten, Band 7, Wiesbaden 2000 |
| **43.** | Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Gewässerverunreinigungen – Wirkungspfad Boden-Gewässer –", Merkblatt Nr. 3.8/1, Anhang 3, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Stand: 31.10.2001 |
| **44.** | Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen – Orientierungswerte für die Beurteilung von Altlasten und Schadensfällen, Informationsschrift des Ministeriums für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung Umweltministerium Baden-Württemberg, vom 16.09.1993 |
| **45.** | Untergrundsanierung mittels Bodenluftabsaugung und In-Situ-Strippen, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Alemanha, Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe (AGK) 9, Bock, Hötzl, Nahgold (Hrsg.), Verein zur Förderung der Angew. Geologie an der Universität Karlsruhe; 1990 |
| **46.** | Grundsätze des nachsorgenden Grundwasserschutzes bei punktuellen Schadstoffquellen, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) / Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO), Hrsg: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser LAWA, Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland Pfalz, 55116 Mainz, 05/2006 |
| **47.** | Eingehende Erkundung für Sanierungsmaßnahmen / Sanierungsvorplanung (E3-4), Text und Berichte zur Altlastenbearbeitung, Band 10/94, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, 76185 Karlsruhe, Stand: Mai 1994 |
| **48.** | Handbuch zur Altlastenbehandlung, Teil 8, Sanierungsuntersuchung, Hrsg. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL), Dresden, 07/1999 |
| **49.** | Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung 2004 / 2005, Prof. Dr. Rolf Bracke, Dipl.-Ing. Christina Klümpen - ECOS Umwelt GmbH, Aachen - Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2005; Das "Leistungsbuch Altlasten & Flächenentwicklung" (MALBO Band20) ist als Pdf-File unter folgender Adresse abrufbar: http://www.lua.nrw.de/veroeffentlichungen/malbo/malbo20/malbo20start.htm |

| Fonte – N° | Título, autor, referência |
|---|---|
| **50.** | Martus, P., Dannwolf, U. (2004): "Die Anwendung von stochastischen Methoden zur Abschätzung von Sanierungskosten im Altlastenbereich" - Dechema e.V.: In-Situ-Sanierung am 23.-24.11.2004: 46-48 |
| **51.** | Vergleich von LCKW-Grundwassersanierungen durch "Pump and Treat" und "Reaktiven Systemen" - Verfahren und Kosten - Handbuch der Altlastensanierung, Franzius – Wolf – Brandt 25. Erg.-Lfg., 06/2001 |
| **52.** | Stupp, H.D. (2000): Grundwassersanierung von LCKW-Schäden durch Pump and Treat oder Reaktive Systeme ? TerraTech 2/2000, S. 34 – 38 |
| **53.** | Grathwohl, P. (1992): Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (4), S. 231-236, 1992 |
| **54.** | Pump-and-Treat Ground-Water Remediation - A Guide for Decision Makers and Practitioners, United States Environmental Protection Agency - EPA/625/R-95/005; Office of Research and Development, Washington DC 20460, July 1996 |
| **55.** | Cost Analyzes for Selected Groundwater Cleanup Projects: Pump and Treat systems and Permeable Reactive Barriers: Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-R-00-013: USEPA, 2001b;.download: www.clu-in.org ou www.rtdf.org |
| **56.** | Scholz-Muramatsu, H. & Flemming H.-C. (1991): Unter welchen Milieu-Bedingungen erfolgt ein Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW)? Wasserkalender 1991, 25. Jahrgang, Hrsg.: R. Wagner, S. 135 – 158 |
| **57.** | Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer. Resümee und Beiträge des 12. Dechema-Fachgespräch Umweltschutz, DECHEMA, Deutsche Ges. für Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Prof. Dr. G.Kreysa und Dr. J. Wiesner (Hrsg.), Frankfurt am Main, 1997 |
| **58.** | Forschungsverbund "Anwendung von Reinigungswänden für die Sanierung von Altlasten" "RUBIN" (= Reaktionswände und -barrieren im Netzwerkverbund), Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 05/2000; http://www.rubin-online.de/deutsch/einleitung/wasist/ e<br><br>Forschungsverbund des BMBF "Reinigungswände zur Sanierung von Altlasten", RUBIN I 2000-2006, Reinigungswände und -barrieren im Netzwerkverbund, Prof. Dipl.-Ing. Harald Burmeier, Dipl.-Chem. Dr. Volker Birke, Leuphana Universität Lüneburg, Fakultät III Umwelt und Technik, Campus Suderburg, constante no site http://www.rubin-online.de/ |
| **59.** | U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency response: OSWER Directive 9200.4-17P. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, 1999 |
| **60.** | Arbeitshilfe "Monitored Natural Attenuation", Stand Dezember 2004, H1-12/04, Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA), Berlin 2004 |
| **61.** | Odensaß, M.:Innovative Verfahren bei Grundwasserverunreinigungen - Chancen und Risiken von Natural Attenuation und reaktiven Wänden - AAV-Fachtagung "Neue Methoden in der Altlastensanierung", Hattingen, 14.11.2002 |
| **62.** | Dr. Stupp Consulting GmbH – DSC, „sanierungsverfahren.de", Bergisch Gladbach, constante no site http://www.sanierungsverfahren.de/ |
| **63.** | Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren – Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 16, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Griesbachstr. 1, 76185 Karlsruhe; Oktober 1995 |
| **64.** | Hydraulische Steuerung einer Wasser-Alkohol-Zirkulation mittels Grundwasser-Zirkulations-Brunnen, Heinrich, Klaas E. Dissertationsreihe am Institut für Hydromechanik der Universität Karlsruhe, 13.09.2006 |
| **65.** | Bodenluftsanierung – Theoretische Grundlagen und Praxiserfahrungen, Stupp, H.D., TerraTech 2/1998 |
| **66.** | „In-Situ Sanierung – Trends in Forschung und Praxis", DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, 23.-24.11.2004, http://www.vegasinfo.de |
| **67.** | Ressource Untergrund, 10 Jahre VEGAS*: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden, Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Müller, Martin (Hrsg.): Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2005; * *VEGAS* = Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung |

| Fonte – N° | Título, autor, referência |
|---|---|
| **68.** | „Technologieentwicklung zur thermischen In-situ-Sanierung gering durchlässiger Böden - THERIS" (Koschitzky et al. 2003, Hiester, et al., 2004) |
| **69.** | Gabriela Almeida, Portugal, http://users.med.up.pt/faru/solos_tec_descont.htm |
| **70.** | Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung, Umweltbundesamt Projektträger Abfallwirtschaft und AltlastenSanierung (PT AWAS) (Hrsg.) im Auftrag des BMBF, Berlin, 2002; http://www.halle.ufz.de/index.php?de=2551; http://www.planetinterkom.de/michels |
| **71.** | Memminger, B. Barczewski, B., 2003: Pilotversuch zur energiesparenden, ökonomischen Reinigung kontaminierten Grundwassers im innerstädtischen Bereich mit einem Dichtwand-Heber-Reaktor am „Öl-Epple"-Areal in Stuttgart (BWD 20005). Forschungszwischenbericht zum BWPLUS-Statusseminar 2003 |
| **72.** | DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe (http://www.tzw.de/): Projektpartner: Forschungszentrum Jülich GmbH, VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg |
| **73.** | Grundlagen und Planungen zu In-Situ Oxidationsverfahren (ISCO), Axel Oppermann, geo-log Geotechnik GmbH, Braunschweig, http://www.enviro.de/Abstract%20Oppermann.pdf#search='iSCO%20Sanierung' |
| **74.** | Xpert Design and Diagnostics LLC, USA |
| **75.** | Feldversuch zum Abbau von Kohlenwasserstoffen auf einem Tanklagergelände in Hamm, Dipl.-Geol. Ulrike Hintzen, HPC AG, 47119 Duisburg & Jürgen Buhl, Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, 45356 Essen, Alemanha; http://www.cornelsen-umwelt.de/en/downloads/isoc-case-study-Hamm.pdf |
| **76.** | Strategischer Ansatz zur nachhaltigen Optimierung lang laufender Grundwassersanierungen, Dipl.-Ing. Birgit Schmitt-Biegel, HIM GmbH, Bereich Altlastensanierung, Biebesheim, Der Ingenieurtechnische Verband Altlasten e.V. (ITVA) und das Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Altlastensymposium 2007, 22./23.03.2007, Erfurt, Alemanha |

## Anexo 1: Modelo do "Protocolo de amostragem de solo" (fonte /9/[1])

# 6301 Protocolo de amostragem de solo

| Nr. da área: | Local: | Data: Hora: Até: |
|---|---|---|
| Latitude: | Longitude: | Sonda: Manual ( ), barrilete 36mm ( ), 50mm ( ), 80mm ( ) Outros ( ) *horas rodadas:* *hs* |
| Técnicos: | Descr. Local: plano ( ) vegetação ( ) inclinado ( ) construído ( ) impermeabilizado ( ) | Uso do local: |

| Nr. Perfil | Nr. Amostra | Profundidade | Geologia /Pedologia | **Material** Cor, consistência, granulometria, umidade | **Observações** Contaminantes - material antropogenético- odor |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Projeto CETESB – GTZ atualizado 09/1999 1

[1] Manual de gerenciamento de áreas contaminadas", Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 16.08.2001, atualizado 10/2001, 10/2003 e 12/2004

# Anexo 2: Modelo do "Protocolo de amostragem de solo" com bomba de vácuo móvel

| N° do projeto: | Responsável pela amostragem: | Folha-N°: | Data: |
|---|---|---|---|
| Local: | | Vácuo: | |

| Amostragem | Horário | Temperatura [°C] | Pressão atmosférica [hPa] | Umidade do ar [%] | Tempo (Sol, Chuva, ...) |
|---|---|---|---|---|---|
| Início: | | | | | |
| Final: | | | | | |

| Local de amostragem/ Sondagem (1) | Denominação da amostra | Profundidade da sondagem [m] | Profundidade da amostragem [m] | Recipiente (2) | Tempo de bombeamento antes da amostragem [min] | Equilibrio de $CO_2$ atingido? sim / não (event. Valor) | Vazão [l/min] (4) | Duração do bombeamento / Tempo de amostragem [min] | Método (3) | Volume amostrado [ml] | Observações |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

# Anexo 3: Modelo do "Protocolo de teste de extração (Vapor do Solo)"

<table>
<tr><td>Projeto, Local:</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td>Denominação da amostra</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td>Data da amostra-gem</td><td></td><td>Horário</td><td></td><td>Tempo</td><td></td></tr>
<tr><td>Temperatura do ar</td><td>º C</td><td colspan="2">Pressão atmosférica</td><td colspan="2">mbar</td></tr>
</table>

**Equipamento:**

[ ] Equipamento funcionando [ ] Equipamento não funcionando

[ ] Vapor antes do separador de água [ ] Vapor após filtro

**Informações de Campo:**

| | Amostra vapor | | Após filtro | |
|---|---|---|---|---|
| Diâmetro | | mm | | mm |
| Velocidade do fluxo | | m/s | | m/s |
| Vazão | | $m^3/h$ | | $m^3/h$ |
| Pressão / Vácuo | | mbar | | mbar |
| Umidade | | % umidade relativa | | % umidade relativa |
| Temperatura | | º C | | º C |
| Ponto de orvalho | | º C | | º C |
| Teor de oxigênio | | % | | % |

**Equipamento de amostragem:**

Recipiente [ ] Headspace [ ] Tubo de adsorção (carvão ativado)

No caso de adsorção informação adicional
Vazão durante amostragem: ____________ l/min
Tempo de adsorção: ____________ Segundos
Volume de adsorção: ____________ Litros
Observações: ______________________________________________________________

______________________________________________________________

Responsável pela amostragem: ___________________________________

# Anexo 4: Modelo do “Protocolo de Amostragem de Água”

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N° do Projeto | | Poço N°. / Local da amostragem | | |
| Local | | Ponto de amostragem (Latitude , Longitude / disposição ...) | | |
| Data | Hora | | | |
| Documentação / Técnico(s) | | N° da amostra | | |
| **Especificação do local de amostragem** | | **Especificação da amostragem** | | |
| Poço [ ]; Fonte [ ]; Rio [ ] Lago [ ], Torneira [ ]<br>Dreno (construção) [ ], Outro: | | Frasco | | |
| Perfil do poço existente:<br>[ ] sim (documentação anexo)<br>[ ] não | | **Equipamento de amostragem** | bomba | mangeira |
| Diâmetro | Sob superfice [ ]<br>Sub superfice [ ] | Profundidade da amostragem<br>(m sub boca do poço) | | |
| Revestimento | | Condutividade constante: | | [ ] sim [ ] não |
| Diferença boca do poço (extremidade superior do tubo) / nível do terreno {tampão aberto!} | Profundidade do poço (m sub boca do poço) (extremidade inferior do poço) | Tempo do bombemento até amostragem | | |
| Nível de água subterrânea antes de amostragem (m sub boca do poço) | | nível de água subterrânea durante amostragem (m sub boca do poço) | | |
| Observações (p.ex. borra...) | | Taxa de bombemento (l/s ou $m^3$/h) | | |
| **Testes “in situ” no poço, avaliação organoléptica** | | | | |
| Turbidez | | Borra / fase sobrenadante | | |
| Coloração | | Observações (p.ex. espuma...) | | |
| Odor | | | | |
| **Evolução dos parâmetros durante bombemento (tempo em minutos depois do início do bombeamento)** | | | | |
| | depois [ ] min | depois [ ] min | depois [ ] min | durante amostragem |
| Temperatura [° C] | | | | |
| Condutividade [µS/cm] | | | | |
| Teor de oxigênio [mg/l] | | | | |
| pH | | | | |
| Potential redox | | | | |
| Método de preservação | | | | |
| Tempo no dia da amostragem (temperatura {atmosfera}, chuva, etc.) | | | | |

## Anexo 5: Modelo do “Cronograma para Projeto de Remediação”

